

THÈSE
PRÉSENTÉE
AU CENTRE D'ORSAY, UNIVERSITÉ PARIS-SUD
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par
Jacques Henri CASTAING



Sujet de la thèse : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES
DES DIBORURES DES MÉTAUX DE TRANSITION.

Soutenue le 26 novembre 1971 devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL	Président
P. COSTA	} Examineurs
C. FROIDEVAUX	
P. LEDERER	
C. ROBERT	

O. N. E. R. A.
29, Avenue de la Division Leclerc,
92 CHATILLON
1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556024_0017

THÈSE

PRÉSENTÉE

AU CENTRE D'ORSAY, UNIVERSITÉ PARIS-SUD

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques Henri CASTAING



Sujet de la thèse : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES
DES DIBORURES DES MÉTAUX DE TRANSITION.

Soutenue le 26 novembre 1971 devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL

Président

P. COSTA

C. FROIDEVAUX

P. LEDERER

C. ROBERT

} Examineurs

O. N. E. R. A.

29, Avenue de la Division Leclerc,
92 CHATILLON

1971



Je sais gré à Monsieur le Professeur R. CASTAING, Directeur Général, de m'avoir offert la possibilité d'effectuer l'ensemble de ce travail à l'O.N.E.R.A.

Monsieur le Professeur J. FRIEDEL a accepté la présidence du jury ; je lui en suis très reconnaissant, ainsi que de l'intérêt qu'il a manifesté pour mes travaux.

Monsieur le Professeur C. FROIDEVAUX a dirigé cette thèse ; ses conseils bienveillants m'ont toujours été précieux.

Cette étude a été réalisée dans le laboratoire de Monsieur P. COSTA : sa présence amicale et constante, son enthousiasme m'ont été du plus grand secours pour m'initier et me guider au cours des cinq années passées dans son laboratoire.

J'ai trouvé auprès de Monsieur P. LEDERER un auditeur attentif qui a su donner une dimension supplémentaire à mes expériences. Je remercie Monsieur le Professeur C. ROBERT de me faire l'honneur de participer au Jury.

Le soutien de Monsieur EL GAMMAL, Directeur des Matériaux, m'a permis de mener à terme cette thèse.

Ce travail doit beaucoup à l'atmosphère dynamique et cordiale régnant dans l'équipe de Monsieur COSTA : je remercie Messieurs DUCASTELLE, CAZE, DELÉTANG, MARTIN et CAUDRON dont l'amitié et les compétences m'ont permis de venir à bout de bien des difficultés.

Les échanges constants avec Monsieur le Professeur R.G. BARNES (Iowa State University) constituent un exemple de coopération efficace et sincère.

Je citerai le rôle de tous ceux dont l'aide et l'accueil m'ont été si utiles, tant à l'ONERA qu'à la Faculté des Sciences de Strasbourg et à celle d'Orsay, aux C.E.N. de Fontenay-aux-Roses et de l'Orme des Merisiers ; je leur adresse mes plus vifs remerciements.

Madeleine a sacrifié une partie de ses vacances pour déchiffrer et faire la première frappe de mon manuscrit.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
RESUME.....	2
INTRODUCTION.....	3
Chapitre I - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES DIBORURES DES METAUX DE TRANSITION.....	4
I - Généralités - Résultats antérieurs.....	4
II - Chaleur spécifique à basse température.....	6
III - Susceptibilité magnétique.....	9
IV - Résonance magnétique nucléaire.....	12
V - Discussion.....	16
Chapitre II - PROPRIETES MAGNETIQUES DU DIBORURE DE CHROME	
ET DE SES ALLIAGES.....	21
I - Propriétés magnétiques du diborure de chrome.....	21
II - Influence des impuretés sur les propriétés magnétiques de CrB_2	24
III - Etude des diborures mixtes de vanadium et de chrome.....	27
IV - Discussion.....	43
Annexe A - PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.....	47
Annexe B - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	52
Annexe C - MESURE DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.....	53
Annexe D - MESURE DE CHALEUR SPECIFIQUE.....	54
Annexe E - DIFFRACTION DE NEUTRONS.....	55
REFERENCES.....	58



STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES DIBORURES DES MÉTAUX DE TRANSITION

par Jacques CASTAING

RÉSUMÉ

Les diborures des métaux de la première série de transition sont des composés métalliques et ont la même structure cristallographique de ScB_2 à MnB_2 . Leurs propriétés présentent de nombreuses similitudes avec celles des métaux purs comme le confirment les mesures de chaleur spécifique électronique, susceptibilité magnétique et résonance magnétique nucléaire.

Les résultats, complétés par un calcul d'intégrales de recouvrement, permettent de proposer un schéma de bande grossier.

Toutefois, les propriétés de CrB_2 ne peuvent être expliquées dans un tel cadre : ce composé est antiferromagnétique ($T_N \sim 85 \text{ K}$) et peut être décrit dans un modèle de magnétisme itinérant.

Des mesures de chaleur spécifique sur $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ montrent l'existence d'un maximum très accusé du terme électronique de la chaleur spécifique vers $x \sim 0,75$ qui coïncide avec l'apparition de l'ordre antiferromagnétique à grande distance. Des phénomènes analogues dans les composés isoélectriques $\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ suggèrent de les décrire par la théorie des fluctuations persistantes de spin au voisinage d'un état magnétique.

Descripteurs (thésaurus CEDOCAR) : Métaux transition - Cristaux métalliques - Composés bore - Structure cristalline - Antiferromagnétisme - Résonance magnétique nucléaire - Spins électrons.



ELECTRONIC STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL DIBORIDES

SUMMARY

The first transition series diborides are isomorphous compounds from ScB_2 to MnB_2 ; they all show metallic behaviour. Specific heat, magnetic susceptibility and nuclear magnetic resonance measurements indicate d-electron character for the transition metal diborides.

These results and overlap integral calculations lead to a rough density of states curve.

However, CrB_2 shows anomalous properties; this compound is an itinerant antiferromagnet ($T_N \sim 85 \text{ K}$). Heat capacity measurements on $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ show a sharp maximum of the electronic specific heat for $x \sim 0.75$, correlated with the onset of long-range antiferromagnetic ordering. The existence of similar phenomena in the isoelectronic $\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ alloys suggests an explanation in terms of persistent spin fluctuations in the vicinity of a magnetic state.

Descriptors (NASA thesaurus) : Transition metals - Metal compounds - Vanadium compounds - Boron compounds - Borides - Chromium borides - Metal crystals - Crystal structure - Band structure of solids - Antiferromagnetism - Nuclear magnetic resonance - Magnetic permeability - Specific heat - Electron spin.

INTRODUCTION

Les diborures des métaux de transition MB_2 ont des propriétés physiques très proches de celles des métaux dont ils dérivent : haute température de fusion, faible résistivité électrique... Leur structure cristallographique est la même de ScB_2 à MnB_2 dans la première série et les distances interatomiques sont voisines de celles existant dans les métaux.

Guidés par ces premières remarques, nous avons cherché à vérifier que l'on pouvait décrire les borures à l'aide d'un modèle de bandes faisant intervenir des états "d" au niveau de Fermi. Les mesures de chaleur spécifique à basse température, de susceptibilité magnétique et de résonance magnétique nucléaire sont en bon accord avec cette hypothèse qui semble, toutefois, insuffisante pour décrire les propriétés du diborure de chrome. Ce composé qui est antiferromagnétique en dessous de $85^\circ K$, présente une chaleur spécifique électronique anormalement élevée : ce phénomène est encore accentué pour ses alliages, en particulier pour les diborures mixtes $V_{1-x}Cr_xB_2$ que nous avons étudiés en détail. En liaison avec le caractère itinérant du magnétisme de CrB_2 , les fortes valeurs de la chaleur spécifique électronique semblent pouvoir être décrites par le renforcement de la masse effective dû aux fluctuations persistantes de spin au voisinage d'un état antiferromagnétique.



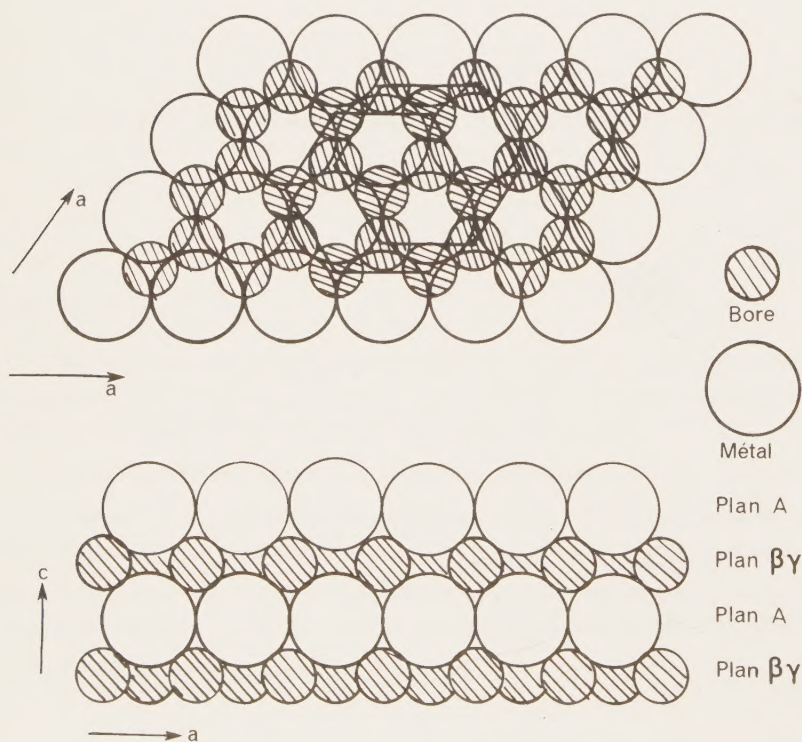
CHAPITRE I

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES DIBORURES DES METAUX DE TRANSITION

I — GENERALITES, RESULTATS ANTERIEURS.

a) Structure cristalline.

Dans les diborures de métaux de transition MB_2 , les atomes de métal occupent les nœuds d'un réseau hexagonal simple (fig. I,1) défini par les paramètres "a" et "c" habituels. Les atomes de bore se placent dans les sites interstitiels à égale distance des plans métalliques et forment des couches analogues à celles du graphite. La géométrie du réseau suggère la possibilité d'anisotropie des propriétés liée à la structure lamellaire des composés, avec toutefois quelques réserves dans la mesure où la valeur du rapport c/a est très proche de l'unité.



Les distances entre atomes de métal sont voisines de celles qui existent dans la phase métallique pure [1], mais les volumes atomiques varient moins vite le long de la série de transition (voir Annexe A — tableau A-3) : le bore semble en effet imposer sa structure afin que la distance bore-bore ne soit pas trop éloignée de celle de la liaison covalente. L'accord entre les exigences du métal et du bore est à peu près réalisé dans le cas du diborure de titane.

Les données cristallographiques permettent d'avancer l'hypothèse que, comme dans les métaux de transition, les électrons de liaison des diborures ont un fort caractère "d", confirmé par les nombreuses mesures faites sur ces composés.

Fig. I-1. — Structure cristalline des diborures de métaux de transition.

b) Propriétés de transport.

Les mesures de résistivité à la température ambiante montrent le comportement métallique de ces composés : les valeurs sont similaires à celles obtenues pour les métaux purs (Tableau I,1) et passent par un minimum pour la colonne IV ($\text{TiB}_2 - \text{ZrB}_2$). Un minimum très comparable existe, on le sait, pour les métaux de transition, qui est interprété par des mécanismes de diffusion s-d [12], en supposant la présence au niveau de Fermi d'une bande d'électrons de grande mobilité (4s) et d'une bande plus étroite (3d), dont la densité d'états présente un minimum qui coïncide avec le minimum de résistivité. On est donc tenté d'utiliser pour les borures une description analogue, c'est-à-dire d'admettre l'existence d'un minimum de la densité d'états 3d pour le diborure de titane.

Des mesures sur des monocristaux très purs n'ont été faites que pour :

- TiB_2 : ($\rho_{\text{amb}} = 6,6 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{\text{amb}}/\rho_{\text{azote}} = 6$ [13]) et
- ZrB_2 : ($\rho_{\text{amb}} = 2,9$ à $3,4 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{\text{amb}}/\rho_{\text{azote}} = 25$
 $\rho_{\text{amb}}/\rho_{\text{hélium}} = 100$ [14]) ;

elles n'ont révélé aucune anisotropie.

Tableau I-1. — Résistivité (ρ) et pouvoir thermoélectrique (P.T.E.) à la température ambiante, température de fusion (T_F) et température de Debye (θ_D) des diborures des métaux de transition.

	ScB_2	TiB_2	VB_2	CrB_2	MnB_2
$\rho_{\text{amb}} (\mu\Omega\cdot\text{cm})$		9 [2]	38 [2]	56 [2]	400 [3]
$\rho_{\text{amb}} (\mu\Omega\cdot\text{cm})$		14,4 [4]	19 [4]	57 [4]	
P.T.E. ($\mu\text{V}/^\circ\text{K}$)		-6,6 [4]	7,7 [4]	-3,7 [4]	
$T_F (^\circ\text{C})$	2 250 [5]	2 975 [5]	2 400 [5]	2 200 [5]	1 990 [6]
$\theta_D (^\circ\text{K})$	550	820	810	690	630 [7]
	YB_2	ZrB_2	NbB_2	MoB_2	
$\rho_{\text{amb}} (\mu\Omega\cdot\text{cm})$	39 [8]	7 [2]	12 [2]	30 [2]	
$\rho_{\text{amb}} (\mu\Omega\cdot\text{cm})$		16,6 [4]	34 [4]		
P.T.E. ($\mu\text{V}/^\circ\text{K}$)		-0,2 [4]	-2,8 [4]		
$T_F (^\circ\text{C})$	2 100 [9]	3 050 [5]	3 000 [5]	2 100 [5]	
$\theta_D (^\circ\text{K})$		585 [10]	606	534 [10]	
		HfB_2	TaB_2		
$\rho_{\text{amb}} (\mu\Omega\cdot\text{cm})$		15,8 [2]	14 [2]		
$\rho_{\text{amb}} (\mu\Omega\cdot\text{cm})$		12 [4]	37,4 [4]		
P.T.E. ($\mu\text{V}/^\circ\text{K}$)		-1,2 [4]	-4,5 [4]		
$T_F (^\circ\text{C})$		3 250 [5]	3 100 [5]		
$\theta_D (^\circ\text{K})$		499 [10]	452 [11]		

Les résultats de pouvoir thermoélectrique sont trop fragmentaires (Tableau I,1) pour être interprétés. Ils montrent en particulier une incohérence de signe dans la colonne V (VB_2 , NbB_2 et TaB_2).

Notons enfin que des mesures d'effet Hall [2] [14] donnent, pour TiB_2 et ZrB_2 , des valeurs suggérant une configuration semi-métallique au niveau de Fermi.

c) Propriétés thermodynamiques.

Les températures de fusion des diborures (Tableau I,1) sont plus élevées que celles des métaux de transition et passent par un maximum pour la colonne du minimum de résistivité attribué à un minimum de densité d'états ; ce comportement rappelle celui des éléments de transition où le maximum de cohésion correspond au remplissage des états liants de la bande d (bande demi-pleine) [12]. D'autres propriétés fournissent, éventuellement, des indications sur la nature et la force des liaisons chimiques dans les borures. La dilatation thermique entre 0 et 2000 °C [15] est anisotrope pour TiB_2 , NbB_2 et TaB_2 (le paramètre "c" augmente plus vite que le paramètre "a") : les forces entre les plans métalliques semblent plus faibles que les forces dans le plan. Par contre, le phénomène est isotrope pour ZrB_2 et HfB_2 .

Gillies et Lewis [16] ne sont pas arrivés à cette conclusion pour TiB_2 en analysant l'élargissement des raies d'un diagramme de rayons X, mais les résultats concordent pour ZrB_2 et NbB_2 . Des données concernant VB_2 manquent ; toutefois, il semble bien que l'anisotropie augmente de la colonne IV à la colonne V ce qui suggère que l'on peuple des états électroniques du plan.

d) Conclusion.

Sur la base des résultats précédents, de nombreux auteurs ont suggéré, dans un modèle commun aux métaux et aux composés interstitiels de transition, que le bore donne environ un électron à la bande "d" du métal [17] qui reste inchangée.

Une telle description est, sans doute, assez éloignée de la réalité, comme on l'a vu dans le cas des carbures et des nitrures où les états "d" du métal et "2p" du métalloïde sont assez fortement hybridés [18].

Avant de proposer un schéma de bande quantitatif, nous avons cherché à obtenir d'autres renseignements sur la structure électronique des diborures des métaux de transition. Pour cela, nous avons mesuré la chaleur spécifique à basse température, la susceptibilité magnétique et le déplacement de Knight de tous les composés de la première série de transition (ScB_2 à MnB_2) et de quelques composés de la deuxième série.

II — CHALEUR SPECIFIQUE A BASSE TEMPERATURE

Nous avons mesuré la chaleur spécifique à basse température (1,2 °K à 20 °K) de tous les diborures de la première série de transition et des borures mixtes $(\text{MM}')\text{B}_2$ [19]. Comme on le voit sur les figures I-2 et I-3 où l'on a porté C/T en fonction de T^2 , les courbes peuvent se mettre sous la forme :

$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

Si le terme αT^3 n'est dû qu'aux vibrations de réseau, il est relié à la température de Debye θ_D des modes acoustiques de phonons par :

$$\alpha = 1945 \theta_D^{-3}$$

$$(\alpha \text{ en mJ/K}^4 \text{ Mole})$$

Le terme αT^3 peut contenir d'autres contributions, en particulier la contribution des ondes de spin antiferromagnétiques (voir plus loin le cas de CrB_2 , chapitre II). Dans le cadre de la théorie

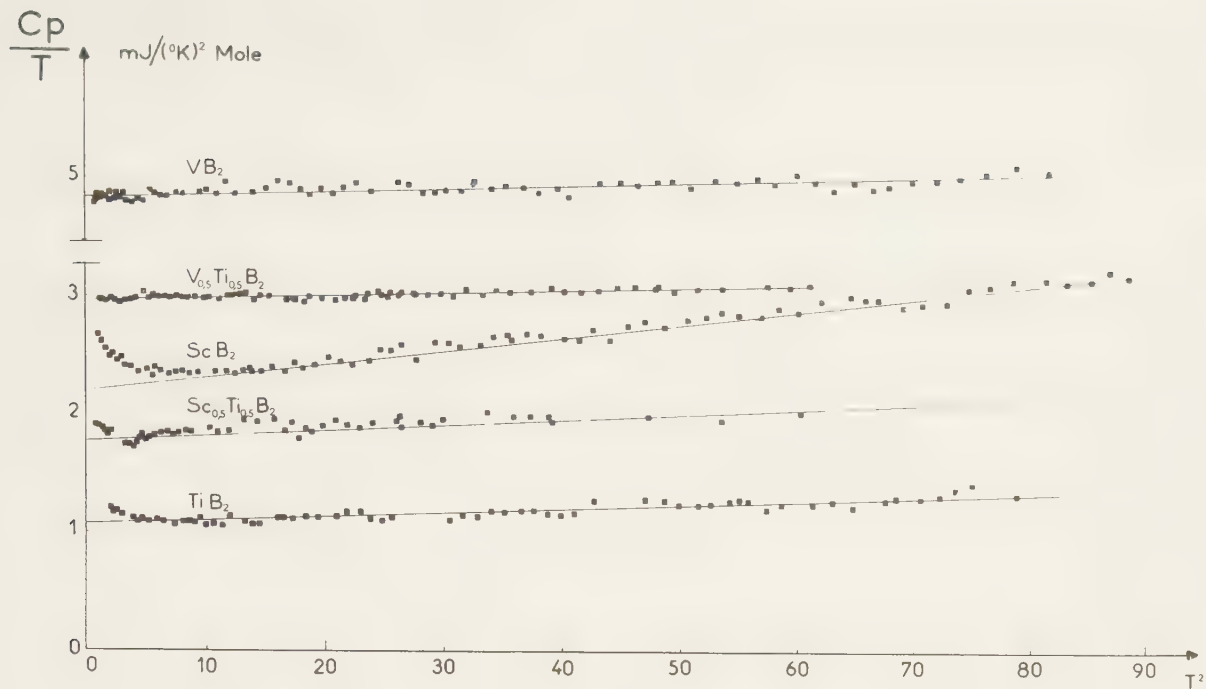


Fig. I-2. — Chaleur spécifique à basse température des borures non magnétiques.

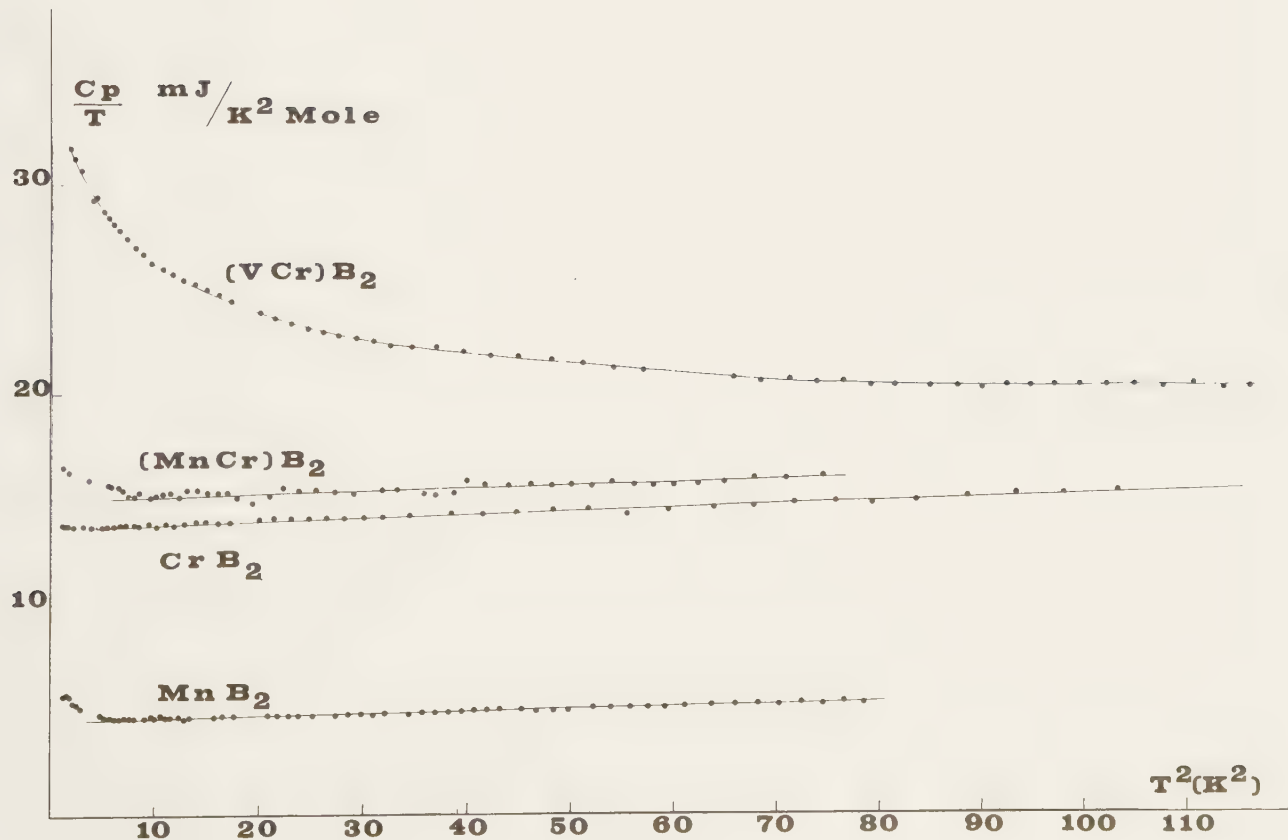


Fig. I-3. — Chaleur spécifique à basse température des borures magnétiques. Les valeurs pour MnB_2 sont en excès à cause de la présence de sous-borure.

des bandes, le terme γT représente la chaleur spécifique électronique, qui est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ en l'absence d'interactions électron-phonon, électron-paramagnon...

On a alors :

$$\gamma = 2,355 N(E_F)$$

(γ en mJ/K²Mole)

($N(E_F)$ en états/eV pour l'ensemble des états de spin et par atome de métal).

Les résultats ont été rassemblés dans les tableaux I-1 et I-2 sauf pour les composés (VCr)B₂ qui ne peuvent être analysés suivant la loi précédente et qui font l'objet d'une étude détaillée au chapitre II.

Tableau I-2. – Coefficient de la chaleur spécifique électronique (γ), densité d'états au niveau de Fermi [$N(E_F)$], susceptibilité de Pauli déduite de γ [$\chi(\gamma)$] et susceptibilité mesurée (χ_{exp}) des diborures des métaux de transition.

	ScB ₂	TiB ₂	(VTi)B ₂	VB ₂	V _{0,7} Mn _{0,3} B ₂	CrB ₂	MnB ₂
γ mJ/K ² Mole	2,2	1,08	2,97	4,84	5,5	13,6	2,8 [7]
$N(E_F)$ et/eV.at.	0,93	0,46	1,26	2,05	2,35	5,8	1,2
$\chi(\gamma) \cdot 10^{-6}$ uem/Mole	28,5	14	38,5	62,5	72	177	36,5
$\chi_{exp} \cdot 10^{-6}$ uem/Mole	~80 [20]	-40	-28	+20	19	$\chi_{amb} \sim 400$	χ_{amb} 4 250 [21]
$\chi_{exp} - \chi(\gamma)$	+51,5	-54	-66,5	-41,5	-53		
	YB ₂	ZrB ₂	Zr _{0,75} Nb _{0,25} B ₂	NbB ₂		MoB ₂	
γ mJ/K ² Mole		0,93 [10]	1,32 [11]	2,36		3,38 [10]	
$N(E_F)$ et/eV.at.		0,395		1,0		1,435	
$\chi(\gamma) \cdot 10^{-6}$ uem/Mole		12		30,5		44	
$\chi_{exp} \cdot 10^{-6}$ uem/Mole		-63		-32		-42	
$\chi_{exp} - \chi(\gamma)$		-75		-62,5		-86	

La principale cause d'erreur sur les valeurs de γ est la qualité métallurgique des échantillons. Le diborure de scandium contenait 8,5 % en poids d'oxygène ; nous en avons tenu compte en multipliant la valeur mesurée de γ par un facteur 1,4 calculé en supposant l'oxyde de Scandium Sc₂O₃ seul présent et isolant ($\gamma = 0$).

D'autre part, nous avons mesuré la chaleur spécifique de plusieurs échantillons de TiB_2 , VB_2 et CrB_2 fabriqués avec des matériaux d'origines différentes et des excès de bore variables.

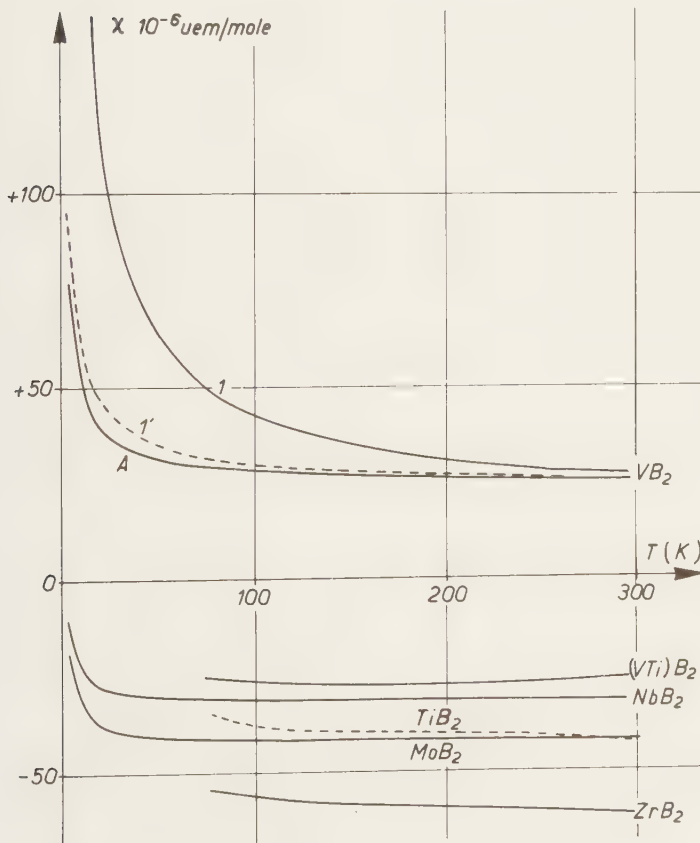
Pour TiB_2 la valeur de γ passe de 1,2 à 1,08 quand on ajoute du bore à cause soit de la variation de la stœchiométrie liée à la largeur du domaine de phase [9], soit de la présence de sous borure de plus forte densité d'états. Notons que Tyan et al. [10] ont obtenu une valeur de 1,4. Pour VB_2 on observe la variation inverse, la valeur du terme γ passant de 4,56 à 4,9 mJ/K² mole.

La présence d'impuretés magnétiques semble être la cause des anomalies observées à très basse température en particulier pour ScB_2 et MnB_2 (fig. I-2 et 3). Une mesure faite sur un échantillon de CrB_2 (n° 18) très impur (0,7 % de fer)* avait révélé une courbure qui rendait l'analyse incertaine ($\gamma = 14,8$ mJ/K² Mole et α négatif), et qui n'existe pas pour un composé (n° 16) beaucoup plus propre ($\gamma = 13,9$ $\alpha = 1,12$ mJ/K⁴ Mole).

Les mesures de chaleur spécifique ont donc permis d'obtenir les valeurs de la densité d'états au niveau de Fermi. Celles-ci sont plus faibles que dans les métaux de transition et, comme le laissent prévoir les résistivités électriques, elles passent par un minimum pour la colonne IV.

III - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Nous avons, en outre, fait des mesures de susceptibilité magnétique entre 4,2 °K et 300 °K, sur la plupart des diborures de la première et de la deuxième série de transition (fig I-4).



Les courbes de susceptibilité peuvent être analysées en plusieurs contributions :

$$\chi(T) = \chi_{CW} + \chi_{dia} + \chi_s + \chi_d + \chi_{VV}$$

χ_{CW} est la contribution éventuelle des moments magnétiques localisés, en particulier, sur les impuretés. Dans ce cas la courbe est une hyperbole ayant une asymptote à $T = 0$, les moments dilués étant supposés sans interactions.

χ_{dia} est la somme du diamagnétisme des électrons des couches complètes ($-10,9$ à $-5,7 \cdot 10^{-6}$ uem/Mole de Sc^{+3} à Mn^{+7} et de -9 à $-20 \cdot 10^{-6}$ de Ti^{+4} à Zr^{+4} [22]) et du diamagnétisme de Landau des électrons de conduction.

χ_s est le paramagnétisme de Pauli des électrons s reliés à la densité d'états s par :

$$\chi_s = 30 \cdot 10^{-6} N_s(E_F)$$

(en uem/mole)

χ_d est le paramagnétisme des électrons d qui peut s'écrire en tenant compte des interactions entre électrons :

$$\chi_d = \frac{\mu_B^2 \cdot N_d(E_F) \cdot N}{1 - U \cdot N_d(E_F)}$$

μ_B = magnéton de Bohr
 N = nombre d'Avogadro
 U = potentiel d'échange

Fig. I-4. — Susceptibilité magnétique des diborures des métaux de transition. La faible dispersion des points expérimentaux (Annexe C) nous a conduit à ne pas les représenter sur la figure.

* Voir Annexe A, tableau A-1 et 2 les caractéristiques des échantillons.

Les valeurs du potentiel U évaluées dans les métaux de transition du début des séries, sont faibles ; dans le cas du Scandium ($\gamma = 10 \text{ mJ/K}^2 \text{ Mole}$) on a obtenu [23] $U \cdot N(E_F) \sim 0,4$, valeur qui est probablement un maximum pour les métaux de transition paramagnétiques.

Le potentiel U reste du même ordre de grandeur dans les composés ; la susceptibilité des borures non-magnétiques est donc, très certainement, peu renforcée ($\gamma = 1 \text{ à } 5 \text{ mJ/K}^2 \text{ Mole}$) et nous prendrons pour χ_d la même relation que pour les électrons s , d'où :

$$\chi_s + \chi_d = 30 \cdot 10^{-6} \cdot N(E_F) = \chi(\gamma)$$

$N(E_F)$ tirée des mesures de chaleur spécifique.

En outre, dans l'hypothèse de l'existence d'un renforcement de la susceptibilité, la valeur du diamagnétisme serait encore plus grande et, comme nous le verrons plus loin, difficile à expliquer.

χ_{VV} est le paramagnétisme de Van Vleck qui peut s'écrire :

$$\chi_{VV} = 2N\mu_B^2 \sum_{\substack{n \text{ occupé} \\ n' \text{ inoccupé}}} \frac{|\langle n | 1 | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

Son calcul est assez complexe et nécessite la connaissance de la structure de bande. Qualitativement, χ_{VV} est inversement proportionnel à la largeur de bande et passe par un maximum pour un demi remplissage.

Les seules contributions de la susceptibilité magnétique qui sont connues pour varier avec la température sont χ_{CW} et χ_d . L'analyse de la première se fait en portant $\chi(T)$ en fonction de $1/T$ ce qui donne de bons résultats en particulier pour VB_2 où la constante de Curie ($\chi_{CW} = C/T$) dépend directement du taux de Fer.

La variation de χ_d est due* à l'élargissement kT de la distribution de Fermi et au déplacement du niveau de Fermi et on peut écrire :

$$\chi_d(T) = \chi_d(o) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{d^2 \log N(E)}{dE^2} \right)_{E_F} \right]$$

ce qui dans un modèle de bandes rigides donne :

$$\chi_d(T) = \chi_d(o) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 N \left(\frac{d^2 N}{dn^2} \right)_{E_F} \right]$$

où n est le nombre d'électrons de valence.

Le terme correctif qui est généralement faible, pourrait permettre d'expliquer la forme des susceptibilités magnétiques de TiB_2 et $(VTi)B_2$ (fig. I-4). Le changement de signe de la concavité de la susceptibilité des deux composés est, peut-être, dû à celui de la courbe $N(E_F)$ en fonction de n ; les mesures du coefficient γ n'excluent pas une telle possibilité. Toutefois, le fait que TiB_2 se trouve dans un minimum de densité d'états entraîne l'existence d'un terme parabolique de courbure positive, contrairement à ce que l'on observe (fig. I-4). En outre, la variation entre $0^\circ K$ et $300^\circ K$ est assez forte (15 % pour TiB_2). Ces remarques conduisent à écarter une telle explication ; la forme des courbes de susceptibilité de TiB_2 et $(VTi)B_2$ reste donc incomprise. Cette situation rappelle celle des carbures de vanadium et de titane [24] où des phénomènes analogues existent.

Nous avons analysé les courbes pour extraire les contributions des susceptibilités, indépendantes de la température, qui sont rassemblées dans le tableau I-2. Celles-ci comportent un fort terme diamagnétique qui ne peut être attribué à la présence de bore libre en excès dans les échantillons ($\chi_{bore} \sim -0,6 \text{ uem/g}$).

* Pour χ_s , le même type de variation existe, mais son amplitude est négligeable à cause des densités d'états s beaucoup plus faibles.

Nous avons porté dans le tableau I-2 les valeurs de

$$\chi_{exp} - \chi(\gamma) = \chi_{dia} + \chi_{VV}$$

qui montrent que, sauf pour ScB_2 , le paramagnétisme de Van Vleck doit être nul ou très petit (10 à $20 \cdot 10^{-6}$ uem/Mole) ce qui conduit à une susceptibilité diamagnétique d'au moins $50 \cdot 10^{-6}$ uem/Mole, qui reste à expliquer.

En effet, la contribution diamagnétique s'écrit :

$$\chi_{dia} = \chi_{\text{métal}}^{\text{ion}} + \chi_{\text{bore}}^{\text{ion}} + \chi_L < -50 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{avec} \quad \chi_{\text{métal}}^{\text{ion}} \sim -10 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{et} \quad \chi_{\text{bore}}^{\text{ion}} \sim -10 \cdot 10^{-6} \quad (\text{valeur du bore libre})$$

$$\text{Il vient :} \quad |\chi_L| > 30 \cdot 10^{-6}$$

Cette valeur semble anormalement forte ; elle conduirait, en effet, à une borne de la masse effective donnée par :

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \chi(\gamma)$$

$$\frac{m^*}{m} < 0,4 \text{ pour } \text{TiB}_2$$

$$\frac{m^*}{m} < 0,8 \text{ pour } \text{VB}_2$$

en contradiction avec la nature d des électrons. Une difficulté analogue existe dans le cas des carbures des métaux de transition [18] [24] et des composés CoSi [116].

Pour les borures, une autre interprétation est suggérée par la structure des plans de bore qui pourrait conduire à un fort diamagnétisme comme dans le graphite ($\chi \sim -45 \cdot 10^{-6}$ uem/Mole). Le caractère covalent de certaines liaisons chimiques, qui est suggéré par la haute température de fusion, est en accord avec cette dernière hypothèse. Des mesures sur des monocristaux apporteraient d'intéressantes précisions, car les seules contributions pouvant présenter une anisotropie assez forte sont le paramagnétisme de Van Vleck et le diamagnétisme analogue à celui du graphite où selon l'orientation du champ magnétique on a [25] :

$$\chi_{//} = -6 \cdot 10^{-6} \text{ uem/Mole (même valeur que pour le diamant)}$$

$$\chi_{\perp} = -258 \cdot 10^{-6} \text{ uem/Mole}$$

Nous verrons plus loin que l'analyse du déplacement de Knight de V^{5+} dans VB_2 , n'est pas en accord avec cette deuxième interprétation. Le diamagnétisme des composés est donc lié aux électrons de conduction d ; l'analyse habituelle en contributions de Van Vleck et de Landau [23] [37] [42] n'est cependant pas compatible avec les résultats expérimentaux.

Les mesures de susceptibilité des diborures donnent des valeurs sensiblement plus petites que celles des métaux de transition dont ils dérivent malgré une densité d'états du même ordre de grandeur ; elles se caractérisent par :

- un renforcement de la susceptibilité d faible ou nul, suggéré par l'analogie avec les métaux de transition homologues et confirmé par la difficulté de justifier un fort diamagnétisme.
- un terme de Van Vleck nul ou petit sauf pour ScB_2 qui correspond peut-être à une bande à moitié pleine.
- un fort terme diamagnétique (il a peut-être été sous-évalué dans les métaux). Les valeurs absolues estimées représentent un minimum pour ce terme qui reste difficile à expliquer.

Nous avons exclu de la discussion les diborures magnétiques qui font l'objet du chapitre II.

IV — RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Outre le bore, les seuls noyaux “visibles” en résonance magnétique nucléaire avec l'appareillage dont nous disposons, sont le scandium, le vanadium et le manganèse. L'essentiel des mesures sur ces composés était fait au début de notre travail [26] [27] [28] ou en cours [29] en particulier dans le laboratoire du Professeur R.G. BARNES où a été étudié le système vanadium-bore [30], le diborure d'yttrium et de scandium [31] et où a été mesuré le temps de relaxation spin-réseau T_1 du bore [32] dans divers diborures. Le cas du borure de manganèse (ferromagnétique en dessous de 150 °K [21]) a été, récemment, précisé avec la découverte d'une phase antiferromagnétique entre 150 °K et 760 °K [3], rendant impossible l'observation à l'ambiante du manganèse autrement que dans le champ local.

La résonance magnétique nucléaire permet de mesurer le déplacement de Knight et de préciser le découpage de la susceptibilité fait au paragraphe précédent.

D'autre part on observe un effet quadrupolaire dans les borures (réseau non cubique et spin nucléaire supérieur à 1/2) mais son analyse est très complexe.

a) Déplacement de Knight.

Le déplacement de Knight d'un métal de transition peut être analysé en plusieurs contributions correspondant à celles de la susceptibilité magnétique :

$$K = K_{dia} + K_s + K_d + K_{VV}$$

K_{dia} est relié au diamagnétisme du composé s'ajoutant à celui des couches pleines : $K_{dia} = A\chi_{dia}$. Son évaluation est assez complexe et les modèles proposés [34] paraissent peu applicables dans notre cas. Les valeurs estimées pour les éléments de transition sont faibles, par exemple pour le vanadium : $K_{dia} = -0,02\%$ [35].

K_s est la contribution des électrons “s” au déplacement de Knight qui est relié à la susceptibilité par :

$$K_s = \frac{8\pi}{3} \langle |\phi_s(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_s / N$$

où N est le nombre d'Avogadro et $\langle |\phi_s(0)|^2 \rangle_{E_F}$ est la moyenne sur la surface de Fermi de la probabilité de présence d'électrons “s” sur le noyau.

K_d est la contribution des électrons “d” qui peut être due à une interaction dipolaire entre spins électroniques et nucléaires (cristal de symétrie non cubique) et à une interaction indirecte liée à la polarisation d'échange des électrons “s” des couches internes. Le premier mécanisme conduit à un déplacement de Knight anisotrope* se traduisant, pour une poudre, par une raie d'absorption dissymétrique et de largeur proportionnelle au champ magnétique appliqué [36]. Ce déplacement de Knight n'est pas relié à la susceptibilité χ_d qui n'est pas anisotrope, mais il est difficile de le séparer des effets d'anisotropie dus aux termes de susceptibilité dépendant de l'orientation (diamagnétisme, paramagnétisme de Van Vleck). Le deuxième mécanisme donne naissance à une contribution négative qui peut s'écrire :

$$K_d = C\chi_d$$

K_{VV} est directement relié au paramagnétisme de Van Vleck par :

$$K_{VV} = D \cdot \chi_{VV}$$

* Un tel effet n'existe pas pour des états “s” atomiques.

Le déplacement de Knight peut donc s'écrire sous la forme

$$K = A\chi_{dia} + B\chi_s + C\chi_d + D\chi_{VV}$$

qui est à rapprocher de :

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_s + \chi_d + \chi_{VV}$$

et où les coefficients A, B, C, D sont à déterminer. Les mesures montrent des dépendances en température si faibles que contrairement au cas, par exemple, du platine [37] ou du vanadium [38] il n'est pas possible d'obtenir le coefficient C en portant K en fonction de χ_d . Nous allons faire une évaluation des différentes contributions en utilisant celles faites dans les métaux de transition.

b) Déplacement de Knight de V^{51} dans VB_2 .

Les résultats de nos mesures (fig. II-23 et tableau I-3) sont en accord avec ceux de la littérature [26]. Le déplacement de Knight du vanadium dans VB_2 est indépendant de la température ; sa valeur est de $-0,31\%$ contre $+0,57\%$ dans le métal. Les très nombreuses mesures faites sur des composés du vanadium [35] servent de base à l'analyse des diverses contributions du déplacement de Knight.

Dans le diborure, le terme de Van Vleck est très petit puisque χ_{VV} est probablement inférieur à $15 \cdot 10^{-6}$ uem/Mole et on a :

$$K_{VV} = 2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_d \chi_{VV}/N$$

où $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_d$ est la valeur moyenne de l'inverse du cube du rayon des orbitales 3d. Les distances interatomiques étant plus grandes dans le borure que dans le métal, le coefficient $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_d$ doit être plus faible d'environ 30 %, d'où en suivant [35] :

$$K_{VV} \sim 3 \cdot 10^3 \chi_{VV}$$

$$(\%) \quad (\text{uem/Mole})$$

$$K_{VV} \sim 0,05 \%$$

La contribution des électrons "s" doit être du même ordre de grandeur, résultat cohérent avec une susceptibilité "s" de $10 \cdot 10^{-6}$ uem/Mole correspondant à une valeur du terme γ de l'ordre de $0,8 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ (pour le cuivre $\gamma = 0,7$). En utilisant le même coefficient de proportionnalité que Meerwall [35] on obtient $K_s \sim 0,05\%$ d'où $K_s + K_{VV} = 0,1\%$. Prenant $\chi_d = 50 \cdot 10^{-6}$ uem/Mole et $K_d = C\chi_d$ avec pour C la même valeur que dans le métal [35], on a :

$$K_d = -2 \cdot 10^3 \cdot \chi_d = -0,1 \%$$

De la mesure expérimentale, il vient pour K_{dia} une valeur dix fois plus forte que celles qui ont été estimées dans les métaux sur la base de modèles très simples :

$$K_{dia} = -0,3 \%$$

Si on prend l'hypothèse extrême $K_s + K_{VV} = 0$, il vient :

$$K_{dia} = -0,2 \%$$

Ce résultat paraît élevé, même si l'on tient compte du fort diamagnétisme des composés. Le rapport $K_{dia}/\chi_{dia} = A$ dépend étroitement du modèle de diamagnétisme des composés et il n'est pas possible de tirer une conclusion définitive.

Tableau I-3. — Résonance magnétique nucléaire : temps de relaxation spin-réseau (T_1) du bore, déplacement de Knight (K.S.) du bore et du métal et couplage quadrupolaire ($|e^2 qQ/h|$).

	ScB ₂	TiB ₂	(VTi)B ₂	VB ₂	V _{0,7} Mn _{0,3} B ₂	CrB ₂	MnB ₂
$T_1 B^{11}$ 300 °K (s)		17,5 [32]		2,7 [32]		0,14 [32]	
K.S.B ¹¹ (%)	-0,005 [31]	-0,016 [26]	-0,01	-0,024 [26]		-0,047	-0,05 [29]
K.S.métal (%)	+0,06 [31]		-0,38	-0,31	-0,31		
$\left \frac{e^2 qQ}{h} \right B^{11}$ (MHz)	0,576 [26]	0,36 [26]		0,42 [26]	0,375	0,62 [26]	1,138 [33]
$\left \frac{e^2 qQ}{h} \right $ (MHz) métal	6,61 [26]			2,17	1,975		
	YB ₂	ZrB ₂		NbB ₂		MoB ₂	
$T_1 B^{11}$ 300 °K (s)		3,1 [32]		0,8 [32]		5 [32]	
K.S.B ¹¹ (%)	-0,005 [31]	-0,013 [26]		-0,008 [26]		-0,007 [26]	
K.S. métal (%)	+0,16 [31]						
$\left \frac{e^2 qQ}{h} \right B^{11}$ (MHz)	0,398 [31]	0,12 [26]		<0,07 [26]		0,23 [26]	
$\left \frac{e^2 qQ}{h} \right $ (MHz) métal	spin 1/2						

Néanmoins,

1) le fait que des effets analogues aient été observés pour les carbures de transition cubiques à faces centrées [24], composés pour lesquels on ne peut invoquer l'existence d'une structure en feuillets

2) l'absence, comme nous allons le voir, d'effets d'anisotropie importants ne sont pas en faveur du modèle de type "graphite".

En effet, dans une telle hypothèse, une autre conséquence du diamagnétisme des diborures est l'éventualité d'anisotropie du déplacement de Knight liée à celle de la susceptibilité. Nous avons analysé la forme de la raie de résonance du vanadium, à la température de l'hélium liquide, en fonction du champ magnétique extérieur ($H_{\max} \sim 11\,000$ œrsted). La transition centrale est déformée par un effet quadrupolaire du deuxième ordre sensible en dessous de 7 000 œrsted où la largeur de raie suit une loi $\Delta L = \Delta L_0 + \alpha/H$.

($\Delta L_0 = 6,2$ œrsted, $\alpha = 4,35 \cdot 10^4$). On en tire la valeur de la constante quadrupolaire :

$$\frac{e^2 q Q}{h} = 2,05 \text{ MHz}$$

en bon accord avec celle obtenue à partir de la distance entre les satellites quadrupolaires de l'effet du premier ordre (Tableau I-3).

En dessus de 7 000 œrsted la raie a une largeur à peu près stable (10 œrsted), mais reste légèrement dissymétrique jusqu'au champ maximum, ce qui est compatible avec une anisotropie négative du déplacement de Knight [39] :

$$\frac{K_{ax}}{1 + K_{iso}} \sim -0,008 \%$$

Des mesures faites jusqu'à 20 000 œrsted permettraient de confirmer cette évaluation.

La valeur de l'anisotropie du déplacement de Knight est faible comparée par exemple à celle du Scandium où $K_{ax} = -0,024 \%$ [40]. Dans l'hypothèse où celle-ci traduirait la variation avec l'orientation de la susceptibilité diamagnétique de type "graphite", la contribution $K_{\perp}$ où le champ magnétique est parallèle au plan hexagonal, est négligeable devant $K_{\parallel}$.

En suivant les notations de Drain [36] on écrit :

$$K_{ax} = \frac{1}{3} (K_{\parallel} - K_{\perp}) \simeq \frac{1}{3} K_{\parallel}$$

$$K_{iso} = \frac{1}{3} K_{\parallel} + \frac{2}{3} K_{\perp} \simeq \frac{1}{3} K_{\parallel}$$

On voit donc que $K_{ax} \simeq K_{iso} \simeq -0,008 \%$.

Ce résultat est trop faible pour être associé à la valeur de K_{iso} ($-0,2 \%$) évaluée plus haut. L'anisotropie mesurée du déplacement de Knight est donc en contradiction avec l'hypothèse d'une susceptibilité diamagnétique de type "graphitique" conduisant à un fort déplacement de Knight négatif, sauf dans le cas, peu probable, de la compensation de l'anisotropie par des termes de signe opposé (Van Velck, dipolaire...).

Il semble donc que les borures présentent une susceptibilité diamagnétique isotrope à laquelle est associé un déplacement de Knight relativement fort, expliquant en grande part les valeurs négatives fournies par l'expérience.

c) Déplacement de Knight de V^{5+} dans $(VTi)B_2$.

Le tableau I-2 montre un désaccord entre la variation du terme γ et celle de la susceptibilité quand on passe de TiB_2 à VB_2 . Il faut supposer soit une augmentation du diamagnétisme de $(VTi)B_2$ de signe cohérent avec la diminution du déplacement de Knight (Tableau I-3), soit l'existence dans VB_2 d'un coefficient de renforcement de la susceptibilité ($U \cdot N(E_F) \sim 0,25$) qui est en contradiction avec la variation du déplacement de Knight.

Ces résultats, tout comme ceux que nous avons présentés en III (variation en température de la susceptibilité de $(VTi)B_2$), montrent que, selon toute vraisemblance, le modèle de bandes rigides échoue dans le cas des borures mixtes.

Une étude des alliages à d'autres concentrations apporterait d'utiles précisions.

d) Déplacement de Knight de Sc^{4+5} dans ScB_2 .

Contrairement au cas du vanadium, l'étude du scandium a conduit à des découpages de la susceptibilité et du déplacement de Knight très différents [41-42].

Dans le diborure de scandium, le déplacement de Knight du Sc^{4+5} est faiblement positif

(Tableau I-3) ; il semble hasardeux d'en proposer une analyse. Qualitativement, le résultat est en accord avec une densité d'états "d" plus faible que dans VB_2 (Tableau I-2) et une susceptibilité paramagnétique plus grande, probablement due à un accroissement du terme de Van Vleck, ces deux effets allant dans le même sens.

e) Effet quadrupolaire.

Dans un réseau de symétrie non cubique, l'effet quadrupolaire apparaît pour tout noyau de spin nucléaire supérieur à $1/2$. Les valeurs de la constante quadrupolaire $e^2 qQ/h$ (Tableau I-3) ont été tirées de la distance entre les satellites de l'effet du premier ordre.

Les interprétations sont généralement incertaines du fait de la complexité du calcul théorique du gradient de champ.

Dans le cas du bore, les constantes mesurées sont faibles (Tableau I-3) par rapport à celle calculée dans un plan covalent graphitique (liaison sp^2 , $e^2 qQ/h = 5,39$ MHz [43]) et elles ne peuvent être attribuées à la compensation à peu près exacte d'effets de signes opposés depuis ScB_2 jusqu'à MnB_2 , ($e^2 qQ/h = 0$ pour une couche complète).

La variation de la constante $e^2 qQ/h$ n'est pas corrélée avec celle des paramètres cristallins [26] et la possibilité de déviation du bore par rapport à la configuration plane a été proposée [29] pour en rendre compte.

L'étude détaillée des composés $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ (chapitre II) nous a permis de mesurer la variation de la constante quadrupolaire du bore et du vanadium avec la concentration en chrome ; celle-ci est liée à la variation du gradient de champ et on obtient $\frac{1}{q} \frac{dq}{dx} = -0,092$ pour le bore et $\frac{1}{q} \frac{dq}{dx} = -0,58$ pour le vanadium ($0 < x < 0,3$). On voit que les noyaux métalliques sont très sensibles au remplissage électronique, ce qui suggère la présence, au niveau de Fermi, d'états électroniques issus du métal.

V DISCUSSION.

a) Introduction.

Les résultats précédents présentent une analogie très grande avec ceux obtenus pour les métaux de transition avec, toutefois, quelques différences :

1) La structure cristalline des atomes métalliques dans les diborures n'est pas la même que dans les métaux mais il n'est pas sûr que cela ait une influence décisive sur la forme de la bande "d".

2) Le minimum de densité d'états est déplacé de deux colonnes environ vers la gauche, ce qui suggère que chaque bore donne un électron qui rentre dans la bande "d" du métal. Cette hypothèse, souvent proposée [11], paraît un peu simpliste, en particulier à la lumière des récentes études sur les composés interstitiels des métaux de transition [18].

3) Il existe sûrement des liaisons métal-bore [1] et l'étude de la structure électronique des diborures conduit à envisager des hybridations des états $2s$ et $2p$ du bore avec des états $3d$ et $4s$ du métal.

Nous avons tenté de préciser la structure de bande des diborures à l'aide d'un certain nombre d'arguments qualitatifs, aucun calcul de bande n'ayant été fait pour ces composés.

b) Schéma de bande.

La structure cristalline permet de donner des indications sur la symétrie des états électroniques assurant les liaisons.

La distance entre atomes de bore, parallèlement aux plans hexagonaux (voir tableau A-3), est proche de celle de la liaison covalente simple ($1,76$ Å [44]). En outre, l'aspect "graphitique" des plans de bore suggère de décrire la liaison B-B par des orbitales hybrides sp^2 dont les états sont occupés par trois électrons, mais ceci ne laisse aucun électron pour les liaisons bore-métal.

La symétrie du réseau métallique conduit à analyser les états “d” en suivant une décomposition en champ cristallin : $m = 0$ ($3z^2 - r^2$), $|m| = 1$ (xz , yz) et $|m| = 2$ (xy , $x^2 - y^2$).

Les orbitales $m = 0$, parallèles à l’axe c , assurent les liaisons entre plans métalliques, $|m| = 1$, qui pointent à 45° hors du plan hexagonal, entre le métal et le bore, et $|m| = 2$ entre les atomes de métal du plan.

Une telle description ne conduit pas nécessairement à la séparation de la bande “d” en sous-bandes ayant la symétrie correspondante.

Poursuivant une approche du type liaison forte, on obtient des renseignements supplémentaires en calculant les éléments de matrices à deux centres $\langle \phi_i | V_i | \phi_j \rangle$ où ϕ_i et V_i sont des fonctions dérivées des règles de Slater [45] (Tableau I-4). Les symétries des orbitales et du réseau conduisent à ne calculer que les intégrales non-nulles les plus caractéristiques, rassemblées dans le tableau I-4. On a calculé les intégrales sur la réunion des quatre sphères de rayon r_{OM} et r_{OB} centrées sur les sites cristallographiques.

Les résultats amènent plusieurs remarques :

1) La valeur de l’intégrale $\langle sp^2 | V_B | sp^2 \rangle$ paraît anormalement forte. La fonction d’onde de type Slater [45] n’en est pas la cause ; elle est très proche d’une fonction $2s$ (fig. I-5) obtenue par des calculs beaucoup plus sophistiqués [46]. D’autre part l’intégrale de recouvrement $\langle \phi_6(2) | \phi_7(3) \rangle$ n’est pas très forte (14 %) ; le résultat du calcul de $\langle sp^2 | B | sp^2 \rangle$ figurant dans le tableau I-4 n’est donc qu’en léger excès.

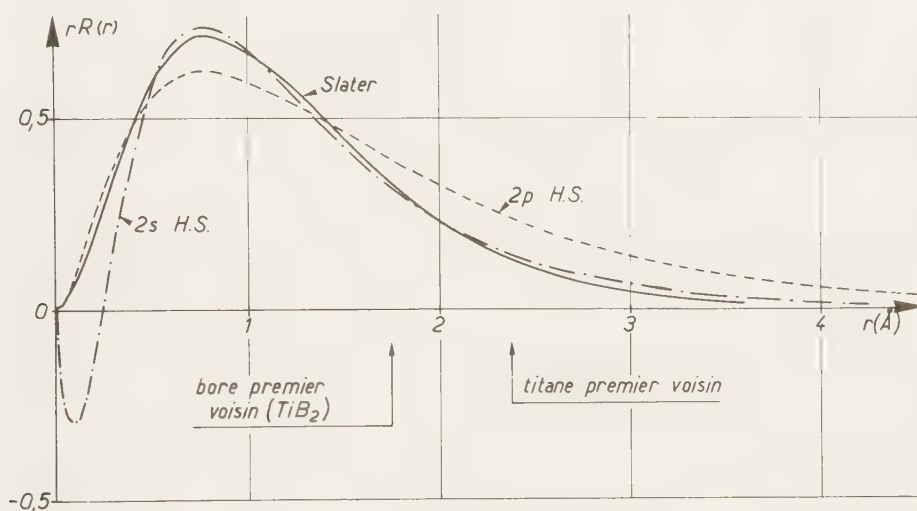


Fig. I-5. — Partie radiale des fonctions d’onde $2s$ et $2p$ du bore d’après Slater [45] et Herman-Skillman (H.S.) [46].

2) Les intégrales de mélange entre états $|m| = 1$ et sp^2 sont plus fortes que les autres ce qui conduit à une bande plus large. Ceci permet de proposer une forme de bande très schématique (fig. I-6).

3) Les intégrales faisant intervenir les états du plan $|m| = 2$ sont trop peu différentes pour suggérer l’existence d’une bande à deux dimensions et expliquer ainsi l’anisotropie d’un certain nombre de propriétés des diborures.

Le schéma de bande de la figure I-6 a été bâti à l’aide des états $2p$, $2s$ des deux atomes de bore (2×8 états) et $3d$ du métal (10 états) qui forment des bandes de symétrie sp^2 , $|m| = 1$ assez large (16 états) et $|m| = 2$, $m = 0$ plus étroite (6 états) auxquelles se superpose une bande $4s$ très étendue, les états p_z étant répartis uniformément en énergie. Le niveau de Fermi pour TiB_2 est dans un minimum de densité, qui correspond bien au remplissage d’une dizaine d’états.

c) Conclusions.

1) PROPRIETES DE TRANSPORT

Les valeurs des résistivités ambiantes sont en accord avec le schéma de bande de la figure I-6 : comme dans les métaux, les mécanismes de transition sd expliquent le minimum de la colonne IV où la densité d'états " d " passe également par un minimum.

D'autre part l'incohérence de signe du pouvoir thermoélectrique, pour la colonne V, s'explique peut-être en supposant qu'une légère déformation de la bande, lorsqu'on passe de la première série aux suivantes, entraîne le passage du niveau de Fermi d'avant à après un maximum de la densité d'états.

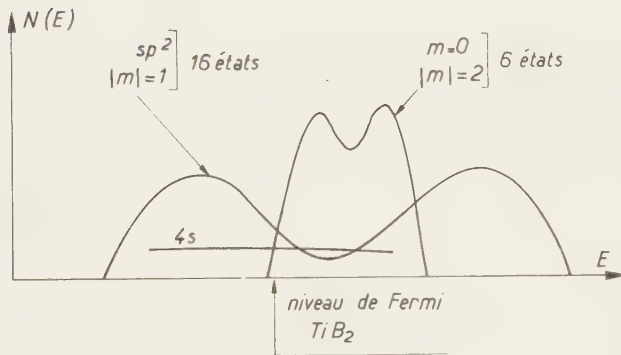


Fig. I-6. — Schéma de bande qualitatif pour les diborures de métaux de transition.

2) CHALEUR SPECIFIQUE A BASSE TEMPERATURE.

Nous avons calculé la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ à partir du terme linéaire γT de la chaleur spécifique. Aucun diborure n'est supraconducteur sauf NbB_2 [47] ($T_c \sim 1^\circ\text{K}$, le résultat ne semble pas très sûr) ; le coefficient γ n'est donc pas renforcé par des interactions électrons-phonons, les seuls effets étant d'origine magnétique (voir le cas de CrB_2 et MoB_2) ; nous les discuterons au chapitre II. Les valeurs de $N(E_F)$ (Tableau I-2) sont légèrement plus faibles que celles des métaux de transition [48] ce qui laisse prévoir une bande un peu plus large. Ce résultat est en accord avec les éléments de matrices (Tableau I-4) un peu plus forts que dans les métaux [49] et avec les résultats d'émission et d'absorption de rayons X [50-51].

3) SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.

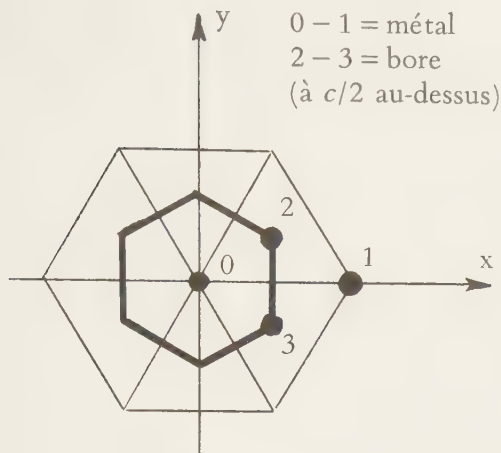
Outre les effets de la densité d'états $N(E_F)$ dont nous ne reparlerons pas, le schéma de bande de la figure I-6 permet de prévoir un paramagnétisme de Van Vleck à peu près nul pour la colonne IV en bon accord avec les évaluations faites plus haut : le niveau de Fermi tombe, en effet, entre deux bandes de symétrie différente ($2s$, $2p$ et $3d$).

Le fort paramagnétisme de ScB_2 (Tableau I-2) est dû, au moins en partie, au terme de Van Vleck, la bande d'énergie inférieure étant partiellement remplie. Il peut également être dû à la présence d'impuretés de terres rares dont l'influence n'a pas été analysée [20].

4) RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Le déplacement de Knight du bore est négatif (Tableau I-3) et sa valeur absolue est faible comme pour tous les éléments du début du tableau. L'existence d'une bande hybride $2s$, $2p$ (bore), $3d$ (métal) entraîne, sans doute, une polarisation des électrons internes ($1s$) conduisant à un déplacement négatif. Cette hypothèse est difficile à vérifier en particulier à cause de l'incertitude des mesures sur des grandeurs aussi faibles. Elle est, d'autre part, en concurrence avec l'existence d'un déplacement de Knight diamagnétique qui ne semble pas, toutefois, pouvoir expliquer la totalité du phénomène [26].

Tableau I-4. — *Eléments de matrice et Intégrales de Recouvrement.*



Position
des Centres des Intégrales

$$\phi_1 = A(q_M) xy e^{-q_M \cdot r}$$

$$\phi_2 = A(q_M)/2 (x^2 - y^2) e^{-q_M \cdot r}$$

$$\phi_3 = A(q_M) xz e^{-q_M \cdot r}$$

$$\phi_4 = A(q_M)/2\sqrt{3} (3z^2 - r^2) e^{-q_M \cdot r}$$

$$\phi_5 = B(q_B) z e^{-q_B \cdot r}$$

$$\phi_6 = B(q_B) \left(\frac{r}{3} - y\sqrt{2/3}\right) e^{-q_B \cdot r}$$

$$\text{avec } A(q) = \sqrt{\frac{2q^7}{3\pi}} \text{ et } B(q) = \sqrt{\frac{q^5}{\pi}}$$

$$q_M = 1,2 \text{ (Ti) et } 1,6 \text{ (Cr)} \quad q_B = 1,3$$

Eléments de Matrice (en eV)			Intégrales de Recouvrement CrB ₂ (en %)
$\left. \begin{matrix} M \\ B \end{matrix} \right\} = V = Z_{\text{eff}} e \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)$	TiB ₂	CrB ₂	
$\langle \phi_1(o) M(1) \phi_1(1) \rangle = \langle xy M xy \rangle$	-0,42	-0,36	-2,35
$\langle \phi_2(o) M(1) \phi_2(1) \rangle = \langle x^2 - y^2 M x^2 - y^2 \rangle$	0,5	0,6	3,6
$\langle \phi_2(o) M(1) \phi_4(1) \rangle = \langle x^2 - y^2 M 3z^2 - r^2 \rangle$	-0,23	-0,3	-1,8
$\langle \phi_2(o) B(2) \phi_5(2) \rangle = \langle x^2 - y^2 B p_z \rangle$	-0,21	-0,16	-0,9
$\langle \phi_2(o) M(o) \phi_5(2) \rangle = \langle x^2 - y^2 M p_z \rangle$	-0,21	-0,4	-2,4
$\langle \phi_1(o) B(2) \phi_6(2) \rangle = \langle xy B sp^2 \rangle$	0,52	0,32	1,3
$\langle \phi_1(o) M(o) \phi_6(2) \rangle = \langle xy M sp^2 \rangle$	0,1	0,19	1,1
$\langle \phi_3(o) B(2) \phi_5(2) \rangle = \langle xz B p_z \rangle$	-0,34	-0,33	1,8
$\langle \phi_3(o) M(o) \phi_5(2) \rangle = \langle xz M p_z \rangle$	-0,44	-0,78	-5
$\langle \phi_3(o) B(2) \phi_6(2) \rangle = \langle xz B sp^2 \rangle$	1,5	0,81	3,6
$\langle \phi_3(o) M(o) \phi_6(2) \rangle = \langle xz M sp^2 \rangle$	0,5	0,98	6,5
$\langle \phi_6(2) B(3) \phi_7(3) \rangle = \langle sp^2 B sp^2 \rangle$	3,2	3,05	13,8
$\langle \phi_1(o) B(2) \phi_5(2) \rangle = \langle xy B p_z \rangle$	-0,37	-0,28	1,5
$\langle \phi_1(o) M(o) \phi_5(2) \rangle = \langle xy M p_z \rangle$	-0,36	-0,68	4,3

5) CONCLUSION.

Les diborures des métaux de transition ont des propriétés très proches de celles des métaux avec l'intérêt de présenter la même structure cristalline de ScB_2 à MnB_2 . Nous avons déterminé un schéma de bande très simplifié qui est en accord avec les résultats des mesures faites sur ces composés. Un calcul de bande détaillé et de nouvelles expériences (susceptibilité sur des monocristaux, propriétés de transport...) apporteront d'utiles précisions sur le rapprochement fait avec les éléments de transition.



CHAPITRE II

PROPRIETES MAGNETIQUES DU DIBORURE DE CHROME ET DE SES ALLIAGES

Comme pour les métaux purs de la première série de transition, le magnétisme apparaît pour la colonne VI avec le diborure de chrome ; ce composé est antiferromagnétique et ses propriétés présentent de nombreuses similitudes avec celles du chrome. Toutefois la chaleur spécifique à basse température de CrB_2 est anormalement élevée pour satisfaire une description en modèle de bandes.

L'étude de l'apparition du magnétisme en fonction du remplissage électronique conduit à des résultats très différents de ceux des alliages de vanadium et de chrome ; ils rappellent plutôt, le comportement des éléments magnétiques de la première série dissous dans le palladium, le platine qui a été expliqué par la théorie des fluctuations de spin dans les alliages presque ferromagnétiques.

I PROPRIETES MAGNETIQUES DU DIBORURE DE CHROME.

Dans ce paragraphe, nous présentons un ensemble de mesures relatives au diborure de chrome. Ces mesures ont été réalisées soit par nous-même (susceptibilité magnétique entre 2 °K et 300 °K, chaleur spécifique électronique entre 1,2 °K et 20 °K, résonance magnétique nucléaire), soit dans d'autres laboratoires qui ont bien voulu nous apporter leur contribution pour l'étude de ce problème (C.H. de NOVION, CENFAR, susceptibilité magnétique entre 300 °K et 1 000 °K ; P. BACH, Faculté des Sciences de Strasbourg, effet de saturation de la susceptibilité à basse température ; P. MERIEL, CEN Saclay, diffraction de neutrons ; J. DANAN, CENFAR, chaleur spécifique entre 15 °K et 300 °K ; A. MASRI, Faculté des Sciences d'Orsay, résistivité à basse température).

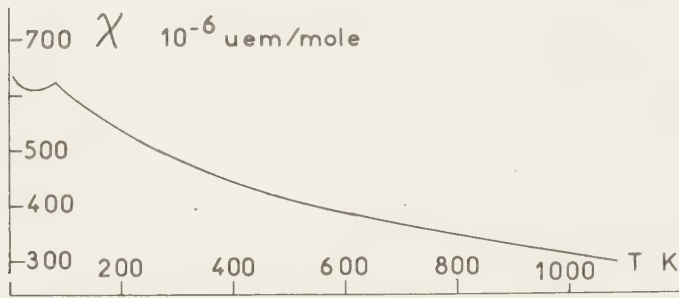
Ces résultats seront discutés et comparés à ceux qui avaient été obtenus précédemment dans d'autres laboratoires (M.C. CADEVILLE [21], R.G. BARNES [33]).

a) Susceptibilité magnétique.

La possibilité d'un ordre antiferromagnétique dans le diborure de chrome a été prévue par M.C. Cadeville [21] qui a mesuré sa susceptibilité magnétique entre 100 °K et 1 000 °K sans voir la transition. L'analyse de ses résultats sur la base d'une loi de Curie-Weiss n'est pas très satisfaisante : la courbe $1/\chi$ en fonction de T est approximativement constituée de deux portions linéaires. Celle qui correspond aux températures les plus basses (100 °K à 600 °K) donne une température de Curie paramagnétique anormalement négative ($-1\,550$ °K).

Nous avons repris ces expériences, et nous les avons prolongées jusqu'à la température de l'hélium liquide. Nous avons pu montrer ainsi que la transition se situe vers 85 °K [19], en accord avec les mesures de résonance magnétique nucléaire de BARNES ($T_N \sim 88$ °K, [33] voir I-c). Nos mesures, associées à celles qui ont été effectuées entre 300 °K et 1 000 °K [53] confirment et précisent les mesures de CADEVILLE, et permettent d'écarter une loi de type Curie-Weiss pour la dépendance en température de la susceptibilité. On voit (fig. II-1) que la susceptibilité ne tend pas,

au-dessus de la température ambiante, vers une valeur constante (asymptote horizontale), ce qui traduit l'absence de moments localisés (tout au moins de moments localisés de module constant) portés par les atomes de chrome. Dans la phase de basse température, la courbe $\chi(T)$ est à peu



près horizontale sur presque tout l'intervalle ($4,2^\circ\text{K}$, T_N) (fig. II-1 et 4), à la différence des composés antiferromagnétiques ioniques pour lesquels la susceptibilité (dans le cas des structures simples) décroît jusqu'aux deux tiers de sa valeur au point de Néel.

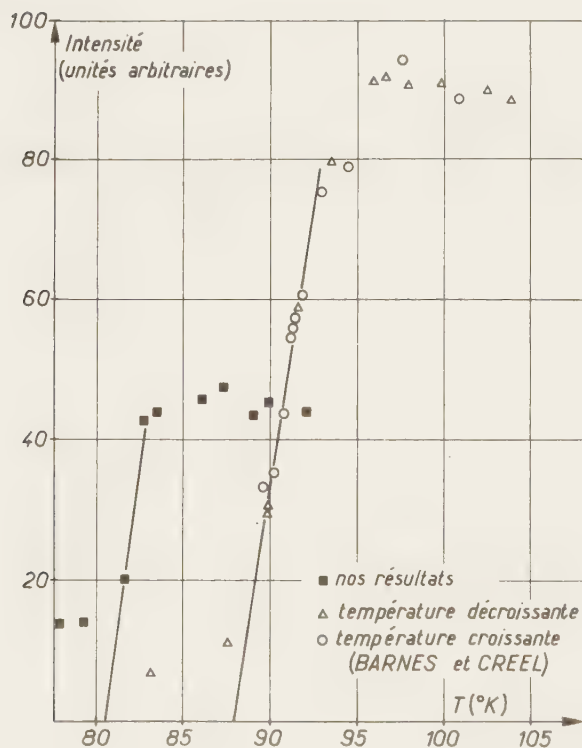
Fig. II-1. — Susceptibilité magnétique du diborure de chrome entre $4,2^\circ\text{K}$ et 1000°K .

b) Moment magnétique.

P. BACH [59] a mesuré le moment de CrB_2 (échantillon très pur* n° 17) en fonction du champ magnétique ($H < 8000$ oersted) jusqu'à $1,47^\circ\text{K}$. Aucun effet de saturation n'a été observé et la susceptibilité ne varie pratiquement pas de $4,2^\circ\text{K}$ à $1,47^\circ\text{K}$, comportement différent de celui d'un antiferromagnétique ionique.

c) Résonance magnétique nucléaire.

Le phénomène précédemment décrit (I-a) correspond à l'apparition d'un ordre magnétique à basse température, comme l'a démontré R.G. BARNES [33] qui a suivi la diminution de l'intensité du signal de résonance de l'isotope 11 du bore avec la température (fig. II-2) et qui a obtenu un point de Néel à 88°K , sensiblement plus haut que le maximum de susceptibilité (85°K).



Nous avons repris ces expériences, et obtenu une température qui est, au contraire, en accord avec la mesure de susceptibilité (82°K dans les deux cas sur l'échantillon n° 15).

En outre comme dans les alliages (V,Cr) riches en chrome [55], l'absence d'élargissement ($\Delta L \sim 12 \text{ G}$) et de déplacement du signal de résonance du B^{11} avec la température confirme qu'il n'existe pas, en-dessus du point de Néel, de moments localisés dans le composé. En répétant l'expérience sur divers échantillons, BARNES a constaté [74] une assez grande dispersion dans l'étalement de la transition (ΔT de 10 à 40°K) sans doute due à des hétérogénéités en bore.

Enfin les résultats permettent d'écarter, pour la phase ordonnée, les structures magnétiques pour lesquelles le bore est un point de symétrie, comme par exemple un empilement antiferromagnétique de couches ferromagnétiques ou certains des arrangements triangulaires plans des moments.

Fig. II-2. — Variation de l'intensité de résonance du bore dans CrB_2 au voisinage de la température de Néel. L'intensité résiduelle est due, dans notre cas, à la présence de bore en excès.

* Voir Annexe A, tableau A-1 et 2 les caractéristiques des échantillons.

d) Diffraction de neutrons.

Nous avons tenté de déterminer la structure magnétique par des expériences de diffraction de neutrons sur un échantillon fait avec du bore 11. Les mesures [52] n'ont pas permis d'aboutir à un résultat malgré l'apparition de raies supplémentaires à basse température (voir Annexe E) ; cet échec est, sans doute, dû à la faible valeur des moments dans la phase ordonnée.

Ce résultat, ajouté aux précédents, suggère de décrire le diborure de chrome dans un modèle de magnétisme itinérant.

e) Chaleur spécifique entre 15 °K et 300 °K.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de CrB_2 entre 15 °K et 300 °K dans un calorimètre adiabatique installé au C.E.A. par J. DANAN [54]. Les résultats de cette mesure se raccordent à ceux de l'expérience que nous avons faite à plus basse température sur le calorimètre de l'ONERA (1,2 °K à 20 °K).

L'anomalie magnétique est maximum à la température de 86 °K (fig. II-3) pour un échantillon dont la température de Néel, donnée par la susceptibilité, est de 82 °K.

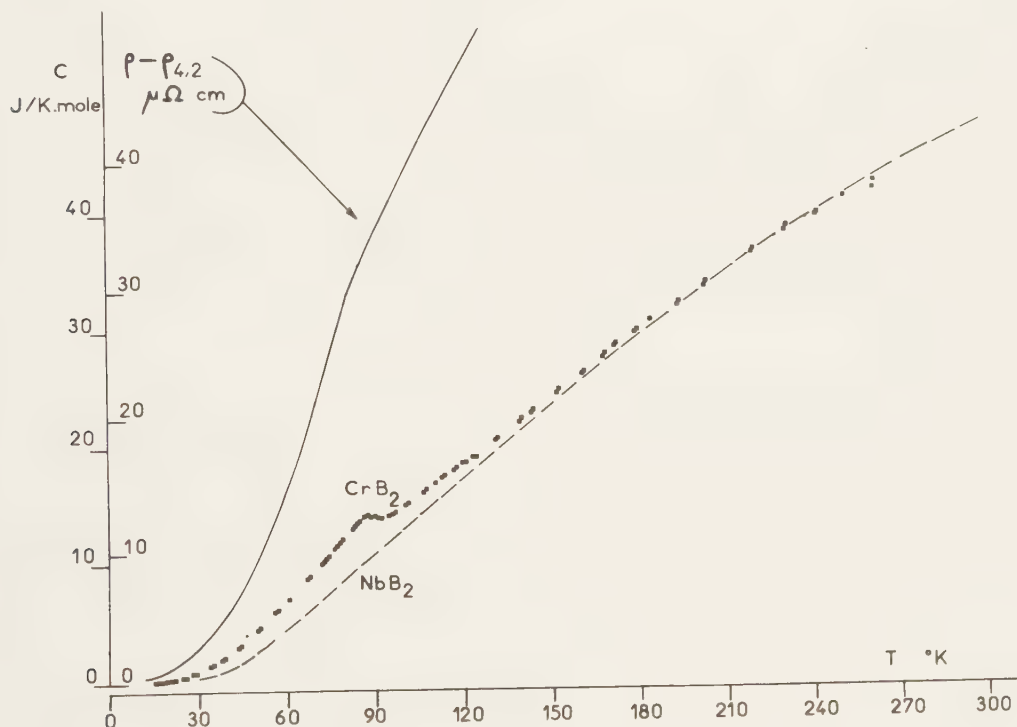


Fig. II-3. — Chaleur spécifique et augmentation de la résistivité électrique au-dessus de la température de l'hélium liquide de CrB_2 . La chaleur spécifique de NbB_2 [102] a été portée à des fins de comparaisons.

L'analyse de la courbe pour séparer la contribution magnétique des autres contributions (électronique, phonons) n'est pas possible. En effet, le terme de phonons ne peut être représenté par la fonction de Debye et il est impossible de trouver une affinité en température, transformant, après déduction du terme électronique, les courbes de TiB_2 , NbB_2 et CrB_2 l'une dans l'autre.

Nous avons donc utilisé une extrapolation raisonnable vers les basses températures de la chaleur spécifique non-magnétique pour évaluer l'entropie du changement de phase :

$$\Delta S \sim 1 \text{ J/°K mole}$$

Ce résultat donne un nombre quantique de spin “s” ($\Delta S = R \text{ Log } (2s + 1)$) de l’ordre de 0,06, les évaluations extrêmes étant 0,02 et 0,1. Bien que plus grande que dans le chrome ($\Delta S \sim 0,05$) [56] cette valeur est compatible avec le modèle de magnétisme itinérant déjà proposé plus haut.

f) Résistivité.

La mesure de résistivité a été faite [54] sur un échantillon de CrB_2 (n° 16) fondu à l’arc, puis découpé à l’électro-érosion en forme de baguette de section carrée de 1 mm^2 ; le matériau étant très cassant, il n’a pas été possible de dépasser une longueur de 5 à 6 mm. Les valeurs à l’ambiante sont très dispersées ($50 \mu\Omega\text{cm}$ à $140 \mu\Omega\text{cm}$), la plus faible étant en accord avec la littérature (tableau I-2). Ceci est, sans doute, dû aux défauts ayant la dimension d’une surface (fissure, précipité de bore) révélés par l’observation métallographique, qui ont pour conséquence d’augmenter le chemin parcouru par les électrons.

La figure II-3 montre la variation de $\rho(T) - \rho(4,2)$ mesurée sur un échantillon de résistivité ambiante de $120 \mu\Omega\text{cm}$ ($\rho_{amb}/\rho(4,2) = 6$) . Au point de Néel, la courbe présente un changement de pente analogue à celui que l’on observe dans MnB_2 [3] et qui semble incompatible avec l’existence de moments localisés. Entre 4,2 et 22,5 °K. la courbe suit une loi du type :

$$\rho(T) - \rho(4,2) = AT^2$$

où $A = 2,95 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm/K}^2$

Ce résultat est à diviser par deux pour tenir compte des défauts présents dans l’échantillon ; la résistivité de CrB_2 suit donc une loi en T^2 à basse température avec un coefficient d’environ $1,5 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm/K}^2$. Ce fait est normal dans les composés de transition et peut être expliqué par la diffusion d’électrons “s” par des électrons “d” ou par des ondes de spin [57]. Toutefois, son ordre de grandeur (10 fois le terme du Niobium) permet d’avancer la possibilité de diffusion des électrons “s” par les fluctuations de spins dans la bande “d” (voir plus loin) analogue au phénomène décrit par Lederer et Mills [58].

g) Conclusion.

Le diborure de chrome présente un ordre antiferromagnétique avec une température de Néel de 85 °K pour un composé très pur.

Ses propriétés, assez proches de celles du chrome métallique, peuvent être décrites dans un modèle de magnétisme itinérant. Dans un tel modèle, il n’y a pas de moments localisés au-dessus du point de Néel, tandis qu’en-dessous, il apparaît une structure antiferromagnétique due à des corrélations entre électrons itinérants [12] [61] [70]. Cette instabilité a de plus fortes chances d’exister pour certaines structures de bande, en particulier dans le cas où une portion de la surface de Fermi peut en épouser une autre (nesting) par translation dans l’espace des k ; on a pu montrer que c’était le cas du chrome, mais l’ignorance de la surface de Fermi ne permet pas d’arriver à une certitude dans le cas du diborure de chrome.

De plus amples renseignements sur la structure magnétique de la phase ordonnée pourraient être obtenus par des expériences de rayons X à basse température, de diffraction de neutrons sur des monocristaux, leur fabrication paraissant possible, et par des mesures de susceptibilité magnétique avec l’orientation du champ.

II INFLUENCE DES IMPURETES SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DE CrB_2 .

Dans le cas des alliages de métaux de transition à base de chrome, la température de Néel s’abaisse lorsque l’on substitue au chrome, des métaux de valence moins élevée (V par exemple), et s’élève lorsqu’on lui substitue des métaux de valence supérieure (Mn par exemple). Ce résultat s’explique bien, dans le modèle qui permet d’en décrire les propriétés magnétiques, sur la base d’une modification du remplissage de la bande d . Nous avons donc étudié la variation de la température de Néel lorsqu’on dissout dans le diborure CrB_2 des impuretés situées à droite (Fe, Mn), à gauche (V) ou en-dessous (Mo) du chrome dans le tableau périodique.

a) Influence du fer.

La dépendance en champ de la susceptibilité magnétique montre que le fer entre en substitution dans le réseau au moins jusqu'à 0,6 % (voir Annexe C). Son influence est sensible (fig. II-4) tant sur la forme des courbes que sur la température de Néel (fig. II-5) qui décroît très rapidement (19 °K par % atomique de fer). Dans la phase désordonnée, on peut passer, à peu près, de la susceptibilité de l'échantillon le plus propre (n° 17) à celle des échantillons impurs en ajoutant un terme hyperbolique $0,125 cp^2/T$ où c est la concentration de porteurs de moment et p le nombre effectif de magnétons de Bohr par porteur.

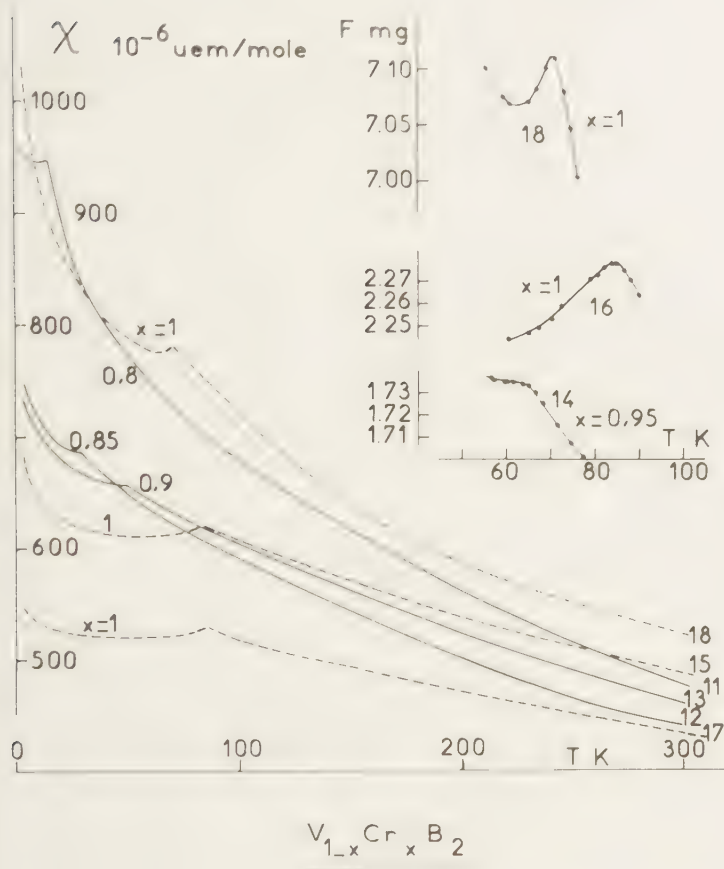


Fig. II-4. — Susceptibilité de CrB_2 avec des taux de fer différents (trait interrompu) et des bornes mixtes magnétiques $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ (trait continu). En haut, à droite, quelques points de Néel ont été agrandis ; $F(\text{mg})$ est proportionnel à la susceptibilité χ .

c) Influence du vanadium.

VB_2 et CrB_2 forment des solutions solides continues [60] dont l'étude constitue l'objet du paragraphe III.

La figure II-4 montre la variation de la susceptibilité magnétique des composés $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ ($x > 0,75$) dont la température de Néel décroît à peu près linéairement avec la concentration (3,7 °K par % de vanadium). Comme dans le chrome, la température de Néel de CrB_2 s'abaisse lorsqu'on dépeuple la bande "d", mais beaucoup plus lentement ($T_N = 0$ pour environ 3,5 % de vanadium dans le chrome [61]).

Les valeurs de p obtenues sont $6,1 \pm 0,2$, $5,3 \pm 0,3$ et $4,1 \pm 0,1$ respectivement pour la différence entre les échantillons (21-17), (20-17), (18-17). Ces résultats sont proches de la valeur de p pour l'ion Fe^{3+} (5,9) sauf, peut-être, pour l'échantillon n° 18 ; sans doute les interactions entre impuretés sont elles déjà importantes dans ce cas.

L'erreur sur la concentration c est probablement notable (15 %) par suite des difficultés que nous avons rencontrées lors de la mise en solution des échantillons (voir Annexe A), ce qui se traduit par une incertitude supplémentaire sur la valeur de p de $\pm 0,4 \mu_B$.

b) Influence du manganèse.

Lorsqu'on remplit la bande "d", la température de Néel s'abaisse, comme le montrent les mesures de susceptibilité (fig. II-6) faites sur des borures mixtes $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{B}_2$. Ce comportement est opposé à celui des alliages chrome-manganèse [61], sans doute à cause de la présence de moments localisés sur les atomes de manganèse, révélée par l'analyse des courbes de susceptibilité de CrB_2 et $\text{Cr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{B}_2$; la différence entre ces deux courbes peut être décrite par une loi de Curie C/T avec un nombre effectif de magnétons de Bohr par manganèse $p = 1,2$.

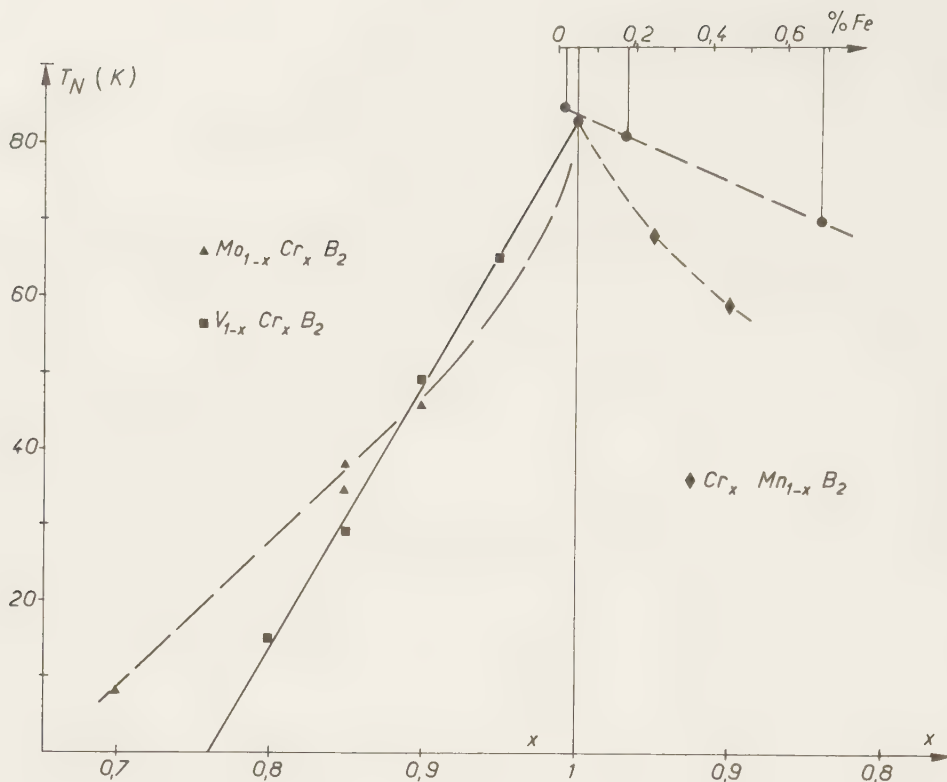


Fig. II-5. — Variation de la température de Néel avec la concentration en atomes de substitution.

d) Influence du molybdène.

Le chrome et le molybdène sont des métaux isoélectroniques. Comme dans les alliages des métaux, la substitution d'atomes de chrome par du molybdène abaisse la température de Néel de CrB_2 (fig. II-20).

Les résultats, portés sur la figure II-5, sont assez dispersés par suite de difficultés dans l'élaboration des échantillons (voir Annexe A, tableau A-1).

e) Conclusion.

La température de Néel du diborure de chrome s'abaisse dans tous les cas d'impureté de transition que nous avons examinés, contrairement au chrome où elle s'élève quand on remplit la bande "d". Ce fait, à préciser en essayant de dissoudre par exemple, du rhénium (non-magnétique, au lieu du manganèse magnétique), constitue la différence essentielle entre les deux situations expérimentales, mais il n'interdit pas de considérer que le diborure de chrome peut être décrit par un modèle itinérant.

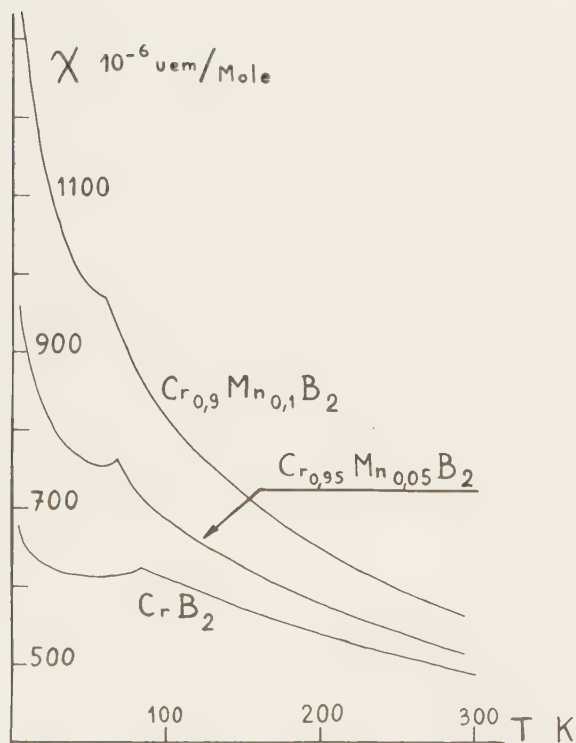


Fig. II-6 — Susceptibilité des borures mixtes de chrome et de manganèse.

III ETUDE DES DIBORURES MIXTES DE VANADIUM ET DE CHROME

Des mesures de chaleur spécifique à basse température ont été faites sur des échantillons de $V_{0,5}Cr_{0,5}B_2$ et CrB_2 , en vue de préciser la structure de bande des diborures (voir chapitre I). Les valeurs anormalement élevées que nous avons trouvées pour ces deux corps (fig. I-3) nous ont conduit à poursuivre l'étude des propriétés des composés $V_{1-x}Cr_xB_2$ en liaison avec l'apparition du magnétisme.

A/ CHALEUR SPECIFIQUE A BASSE TEMPERATURE.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique à basse température d'un grand nombre de borures mixtes $V_{1-x}Cr_xB_2$, de quelques composés $Mo_{1-x}Cr_xB_2$ et de $V_{0,7}Mn_{0,3}B_2$.

a) Chaleur spécifique des composés magnétiques $V_{1-x}Cr_xB_2$ ($x > 0,75$).

La chaleur spécifique de CrB_2 , peut être analysée suivant une loi du type

$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

ainsi que le montre la figure II-7 (variation linéaire de C/T en fonction T^2 jusqu'à 20 °K). Le terme γT , ainsi obtenu, est anormalement élevé (tableau I-2) et peut difficilement être expliqué par un pic de la densité d'états $N(E_F)$. Le terme αT^3 est la somme de la contribution de phonons et de celle de magnons antiferromagnétiques. En effet, utilisant la relation de Lindemann [62]

$$\theta_D = K \left(\frac{T_F}{M} \right)^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{3}}$$

T_F = température de fusion (K)

M = masse atomique de MB_2

V = volume de la maille

On voit que la température de Debye θ_D doit baisser d'environ 5 % entre TiB_2 et VB_2 , et 5 % entre VB_2 et CrB_2 . L'accord est raisonnable (tableau I-1), et permet de déduire un ordre de grandeur du coefficient du terme de phonons pour CrB_2 :

$$\alpha \sim 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mJ/K}^4 \text{ mole}$$

alors qu'on a mesuré pour CrB_2 une pente (fig. II-7 et 13) de $1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mJ/K}^4 \text{ mole}$. Nous avons vérifié ce résultat par une autre méthode.

Analysant la partie linéaire ($T^2 > 180 \text{ K}^2$) de $V_{0,05}Cr_{0,95}B_2$ (fig. II-7), nous avons vérifié que le terme αT^3 est la somme d'une contribution de phonons identique à celle de CrB_2 et d'une contribution de magnons antiferromagnétiques variant comme T_N^{-3} ainsi que le laisse prévoir la théorie [63] :

$$C_{mag} = \frac{4\pi^4}{5} 2n k_B \left(\frac{T}{\theta_N} \right)^3$$

avec

$$\theta_N \sim T_N$$

Cette analyse conduit, en accord avec le premier résultat, à l'expression valable pour les deux composés :

$$\alpha \simeq 0,6 \cdot 10^{-2} + \frac{3,8 \cdot 10^3}{T_N^3} \text{ mJ/K}^4 \text{ mole}$$

Quand on substitue du vanadium au chrome, la chaleur spécifique est renforcée (fig. II-7) avec une contribution proportionnelle à la température γT et une autre contribution de même forme que celle que l'on observe dans les alliages Pd-Fe [75]. Dans le cas des borures, ce terme est, sans doute,

lié aux fluctuations de concentration dans des alliages pouvant s'ordonner magnétiquement. Il n'apparaît pas, en effet, dans CrB_2 qui est un corps pur et, en outre, il est maximum pour l'échantillon $\text{V}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{B}_2$ dont la température de Néel (15°K) tombe dans l'intervalle de mesure de chaleur spécifique.

Nous n'avons pas pu analyser ce terme supplémentaire, si bien qu'une incertitude apparaît sur la valeur du coefficient γ , qui augmente avec la concentration en vanadium.

Les valeurs de γ portées sur la figure II-10 sont des valeurs minimales : elles sont obtenues par extrapolation à température nulle des courbes donnant C/T en fonction de T^2 . On voit que les coef-

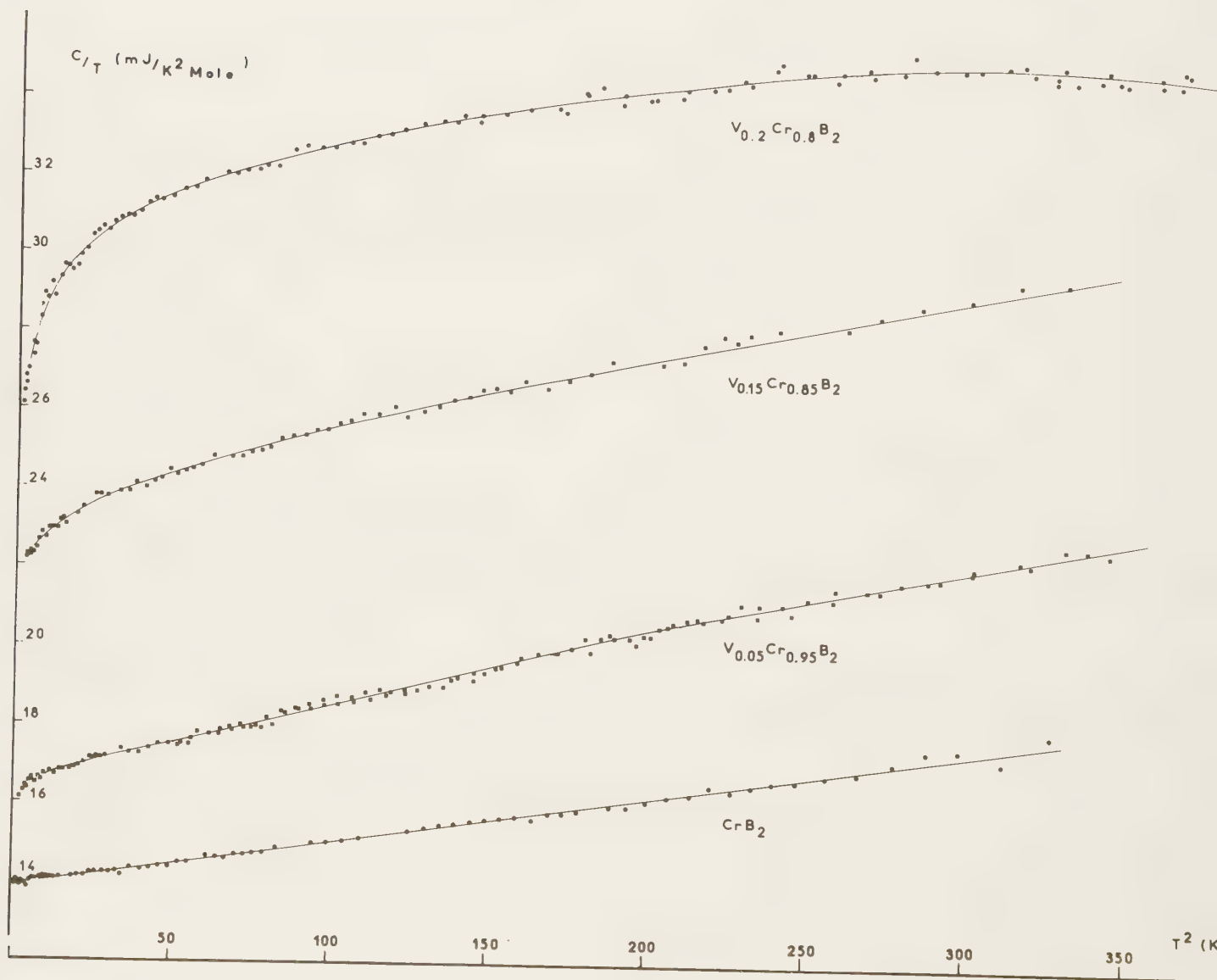


Fig. II-7. — Chaleur spécifique à basse température des borures magnétiques. La température de Néel du composé $\text{V}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{B}_2$ est de 15 K (225 K^2).

ficients γ subissent un accroissement relatif $\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dx}$ de l'ordre de 4,25.

b) Chaleur spécifique des composés non magnétiques $V_{1-x}Cr_xB_2$ ($x < 0,75$).

Dans la représentation C/T fonction de T^2 , les chaleurs spécifiques des borures mixtes $V_{1-x}Cr_xB_2$ (fig. II-8 et 11) présentent, à basse température, des remontées semblables à celles que l'on a observées dans certains alliages de métaux de transition [64-65]. Cette anomalie complique l'analyse des courbes qui suivent une loi du type

$$C = A(T) + \gamma T + \alpha T^3.$$

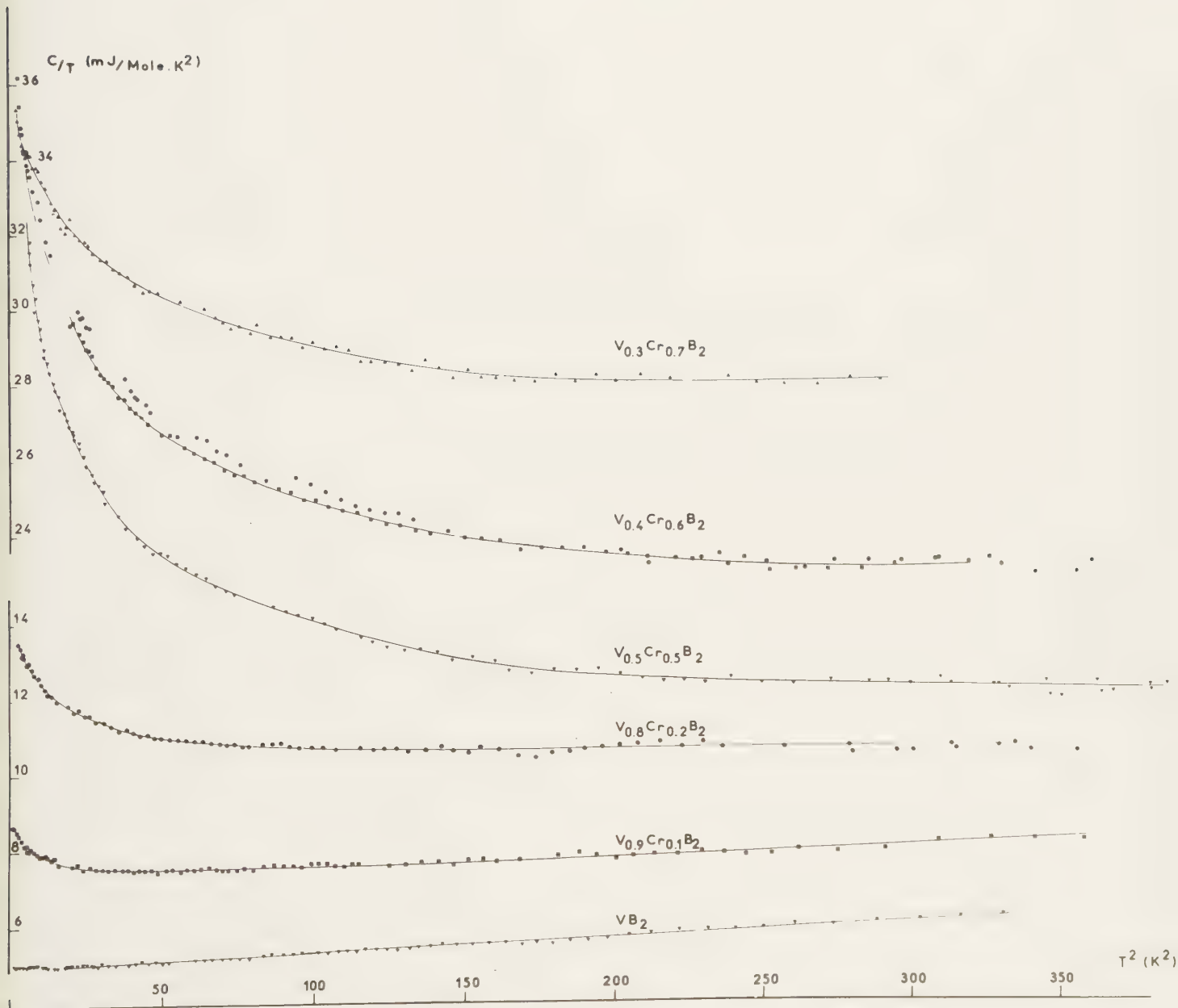


Fig. II-8. — Chaleur spécifique à basse température des borures non-magnétiques. Pour $V_{0.4}Cr_{0.6}B_2$, les points carrés correspondent à la mesure sur l'échantillon trempé (fondu à l'arc) et les points ronds, à la mesure sur le même échantillon après recuit.

Le modèle le plus simple, reposant sur une hypothèse de superparamagnétisme [66] (moments constants en interaction avec la matrice) conduit à prendre $A(T)$ constant, pour des températures telles que kT soit grand devant l'intervalle entre niveaux magnétiques de spin et petit devant l'énergie de destruction des amas ; nous avons analysé numériquement les courbes dans le cadre de ce modèle (tableau II-1, fig. II-9). Les valeurs de A augmentent approximativement comme le carré de la concentration suivant une loi $A = 182,5 \cdot x^2$ mJ/K mole entre $x = 0$ et $x = 0,5$ pour diminuer rapidement lorsque x est supérieur à 0,5. L'accord est assez mauvais pour les composés proches de l'apparition du magnétisme, leur comportement étant modifié par l'apparition de larges zones ordonnées antiferromagnétiques.

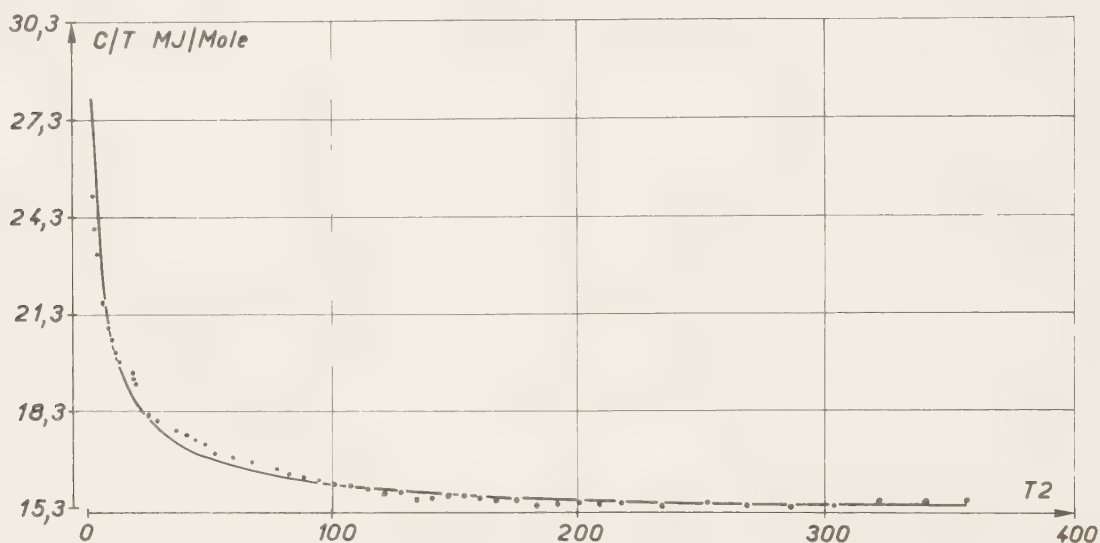


Fig. II-9. — Résultat de l'analyse numérique de la courbe de chaleur spécifique (tableau II-1) de $V_{0,65}Cr_{0,35}B_2$.

Dans le modèle évoqué plus haut [66], le terme A représente la chaleur spécifique d'amas (clusters) d'atomes magnétiques ayant un "moment géant" dont la valeur peut être déterminée, par exemple, par des expériences de diffraction de neutrons ou de variation de la susceptibilité avec le champ magnétique. L'existence de moments indépendants de la température, dans les borures, paraît problématique étant donné la faible température d'ordre de CrB_2 ; toutefois, la saturation avec le champ, à la température de 4,2 °K, du moment magnétique d'un échantillon $V_{0,5}Cr_{0,5}B_2$ (voir Annexe C) a pu être analysée à l'aide d'un développement limité au deuxième ordre, de la fonction de Brillouin : cette analyse conduit à une valeur du moment par porteur de l'ordre de $4 \mu_B$. Ce résultat montre que, à 4,2 °K, les "moments géants" sont inférieurs à $4 \mu_B$, ce qui n'est pas incompatible avec des amas constitués d'un grand nombre d'atomes.

Cependant, lorsque la température varie, la taille de l'amas se modifie, et la chaleur spécifique, $A(T)$ observée est aussi liée à un tel phénomène. L'analyse des chaleurs spécifiques est confirmée par la mesure faite sur $V_{0,7}Mn_{0,3}B_2$ (voir plus loin, fig. II-15) où la valeur du terme A est voisine de celle que l'on mesurerait pour $V_{0,7}Cr_{0,3}B_2$ (tableau II-1).

Aucun modèle simple ne paraît pouvoir rendre compte du détail de la formation des "paquets"; les remarques ci-dessus justifient l'analyse des courbes, les valeurs du coefficient γ figurant dans le tableau II-1, étant par excès, surtout dans les cas où le terme α calculé est négatif.

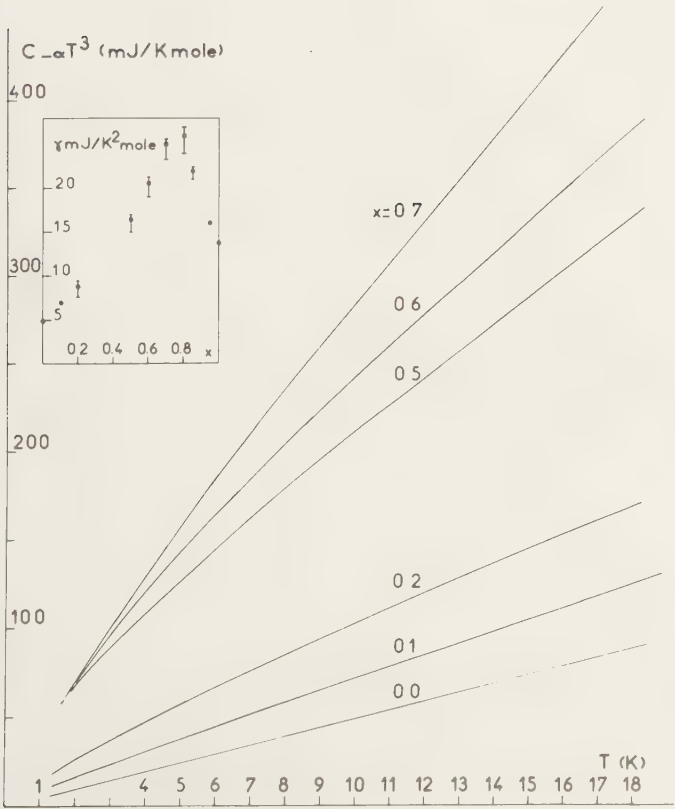
Afin de rendre plus évidente l'augmentation de γ , les courbes $C - \alpha T^3$ fonction de T ont été tracées sur la figure II-10, où α est un terme de phonons, toujours petit, évalué par interpolation entre VB_2 et CrB_2 . On voit que les termes anormaux s'annulent à haute température et que les courbes tendent vers des droites dont les pentes déterminent les valeurs de γ rassemblées sur la figure II-10. La valeur minimum est déterminée par

$$\frac{d}{dT} (C - \alpha T^3)_{T_{max}}$$

puisque la chaleur spécifique anormale $A(T)$ est une fonction décroissante de la température pour $T \geq T_{max}$.

Tableau II-1. — Résultats de l'analyse des chaleurs spécifiques des borures non magnétiques à l'aide de la loi $C = A + \gamma T + \alpha T^3$ (mJ/°K mole). L'évaluation a été faite sur deux intervalles de température afin d'en montrer la limite de validité, en particulier avec l'apparition progressive des coefficients α négatifs, γ trop forts et A trop faibles lorsque l'anomalie s'étale sur un intervalle de température plus grand que celui de l'analyse.

	Intervalle de température (°K)	A	γ	$\alpha \times 10^2$
$V_{0,9}Cr_{0,1}B_2$	1,25 à 18,49	2,3	7,0	0,29
	1,25 à 10	2,2	7,0	0,35
$V_{0,8}Cr_{0,2}B_2$	1,51 à 18,87	6,72	9,99	0,08
	1,51 à 11,44	6,52	10,1	-0,09
$V_{0,65}Cr_{0,35}B_2$	1,52 à 18,9	21,59	13,75	0,14
	1,52 à 11,6	15,9	15,42	-0,9
$V_{0,5}Cr_{0,5}B_2$	1,34 à 17,95	38,4	19,1	-0,25
	1,34 à 10,31	29,4	22,2	-2,6
$V_{0,4}Cr_{0,6}B_2$	1,66 à 18,98	31,35	21,93	-0,2
	1,66 à 11,32	18,31	25,3	-2,2
$V_{0,3}Cr_{0,7}B_2$	1,69 à 16,86	17,69	27,63	-0,3
	1,69 à 10,45	8,26	30,42	-2,2
$V_{0,7}Mn_{0,3}B_2$	2,5 à 16,5	19,6	5,31	0,31
	2,5 à 7	18,9	5,42	0,48



Les courbes de la figure II-10 confirment bien la validité de l'analyse numérique et donnent une juste représentation de l'influence de la contribution $A(T)$ qu'il est peu significatif de porter dans des axes C/T en fonction de T^2 .

Le coefficient γ de la chaleur spécifique électronique augmente donc avec la concentration x dès qu'on met du chrome en substitution dans du borure de vanadium, comme nous l'avons vérifié jusqu'à 2,5 % (fig. II-11); à cette concentration, la contribution anormale $A(T)$ semble avoir disparu, en accord avec l'absence d'amas de chrome.

Fig. II-10. — Chaleur spécifique des borures non-magnétiques après déduction de la contribution de phonons. En haut à gauche, variation du coefficient γ avec la concentration x .

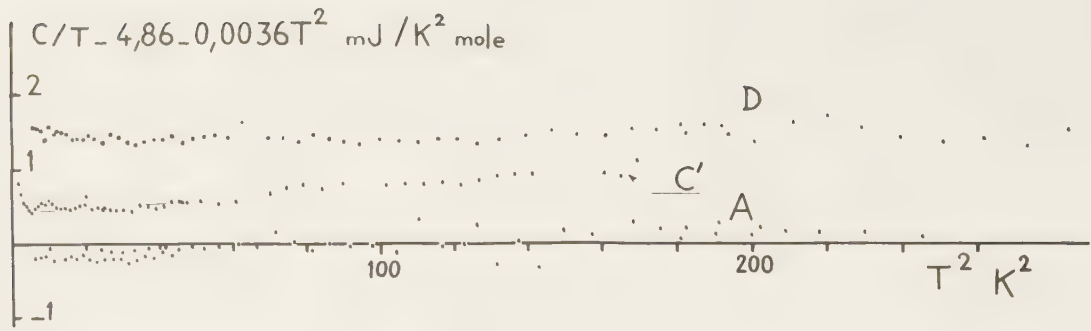


Fig. II-11. — Chaleur spécifique à basse température d'une série d'échantillons dilués en chrome (A : $x = 0$ — C' : $x = 2,5\%$ — D : $x = 5\%$). On a retranché la chaleur spécifique de VB_2 de la figure II-8. Le terme constant A est difficile à voir pour $\text{V}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{B}_2$ (D) ; il est, sans doute, responsable de la différence de pente entre cette courbe et les deux autres.

La variation du coefficient γ est linéaire en concentration x au moins jusqu'à 0,2 :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dx} \sim 4$$

Pour $x > 0,2$ les points se situent en-dessus de la droite (fig. II-10) à cause de l'existence probable [115] d'un terme linéaire en température dans la contribution $A(T)$.

Ce résultat rappelle fortement celui qui a été obtenu dans certains alliages presque ferromagnétiques comme par exemple Ni-Ir [67] ou Pt-Ni [68]. Il est, toutefois, important, de vérifier que les défauts des échantillons (impuretés, amas...) n'ont pas d'influence sur les résultats de ces mesures.

c) Influence des impuretés magnétiques (Fer).

Dans le cas de VB_2 (fig. II-11) et de CrB_2 (voir chapitre I) la présence d'impuretés magnétiques ne semble pas avoir d'influence nette sauf, peut-être, l'apparition de petites anomalies à basse température du même genre que celles que nous avons observées dans les composés $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$.

D'autre part, la chaleur spécifique a été mesurée pour deux échantillons de pureté différente $\text{V}_{0,65}\text{Cr}_{0,35}\text{B}_2$ (n° 8 et 8', Annexe A, tableau A-2) faits à partir du même alliage, et pour deux échantillons $\text{V}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}_2$ (n° 5 et 5') de même concentration nominale. Les courbes sont assez peu différentes (fig. II-12), l'écart ($\Delta\gamma = 0,5 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ et $0,8$ respectivement pour $x = 0,35$ et $0,5$) pouvant être, en partie, attribué à la présence de sous-borure (raies du diagramme de rayons X floues pour n° 8', voir Annexe A) où à une différence de concentration en chrome (n° 5 et 5').

d) Influence du traitement thermique.

Sans avoir été trempé, l'échantillon n° 5 a été refroidi rapidement (Annexe A, tableau A-2) ce qui ne semble pas avoir une influence importante sur sa chaleur spécifique. L'expérience a été renouvelée sur $\text{V}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{B}_2$ (fig. II-8) et CrB_2 (fig. II-13) qui ont été fondus à l'arc sur une sole en cuivre refroidie par l'eau. Les mesures faites avant et après un recuit de quelques heures vers 1400°C , sont en très bon accord, ce qui permet d'exclure une interprétation des effets précédents supposant l'existence d'amas, ou de lacunes de bore.

e) Chaleur spécifique des borures mixtes de remplissage électronique voisin de celui de CrB_2 .

L'hypothèse la plus simple pour expliquer les variations du coefficient γ dans un modèle de bande sans interactions, est de supposer que le niveau de Fermi franchit un pic de densité d'états au voisinage d'un remplissage correspondant à CrB_2 . Le fait que sa valeur soit entre trois et dix fois supérieure à celle des autres diborures, et en particulier, qu'il y ait un facteur cinq entre les valeurs de γ pour CrB_2 et le composé isoélectronique de la deuxième série (MoB_2), semblent incompatibles

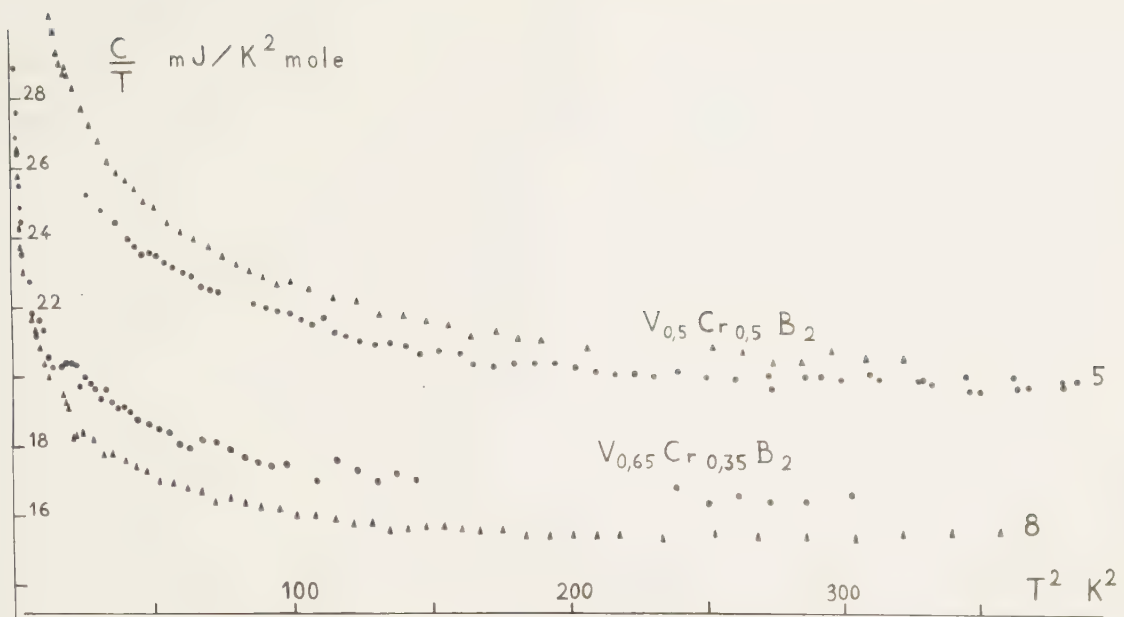


Fig. II-12. — Influence des impuretés sur la chaleur spécifique des borures $(\text{VCr})\text{B}_2$. L'échantillon sale de $\text{V}_{0,65}\text{Cr}_{0,35}\text{B}_2$ a une chaleur spécifique un peu plus faible que le propre, contrairement au cas de $\text{V}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}_2$.

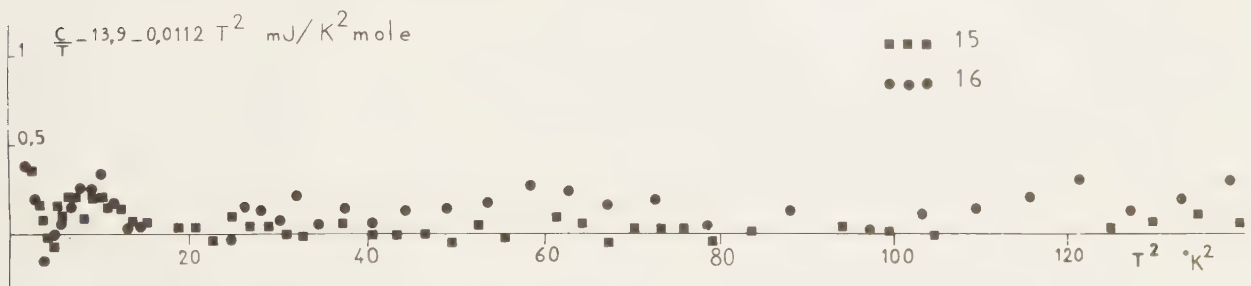


Fig. II-13. — Chaleur spécifique d'un échantillon fritté de CrB_2 (n° 15) et d'un échantillon trempé (fondu à l'arc, n° 16).

avec un tel modèle. Les mesures faites sur des composés $\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ [69], $\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{B}_2$ et $\text{Cr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{B}_2$ l'infirmement tout à fait :

— les chaleurs spécifiques des borures $(\text{MoCr})\text{B}_2$ ont une allure très voisine de celles des borures $(\text{VCr})\text{B}_2$ (fig. II-14) avec un renforcement du coefficient γ analogue et un terme anormal $A(T)$ également lié à des effets de superparamagnétisme.

— ce dernier terme se retrouve dans la chaleur spécifique de $\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{B}_2$ (fig. II-15) sans renforcement notable du terme γT (tableau II-1) alors que le remplissage électronique correspond à $\text{V}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{B}_2$. Le composé n'est pas encore magnétique comme le montrent les mesures de susceptibilité faites jusqu'à 2 °K (voir plus loin, fig. II-21). L'apparition du magnétisme dans le système $(\text{VMn})\text{B}_2$ ne s'accompagne donc pas du même accroissement du terme γ .

— par contre dans le cas où l'on substitue 5 % d'atomes de chrome par du manganèse (composé antiferromagnétique) le coefficient augmente très rapidement (fig. II-16).

f) Conclusion.

Lorsqu'on substitue au chrome du vanadium, du molybdène ou du manganèse dans CrB_2 , le coefficient du terme linéaire de la chaleur spécifique augmente très rapidement (fig. II-10) pour passer par un maximum ($x \sim 0,75$) coïncidant avec la concentration de disparition de la possibilité d'ordre antiferromagnétique (fig. II-5). Ce phénomène est clairement relié à des propriétés magnétiques spécifiques de CrB_2 même assez dilué dans une matrice non-magnétique.

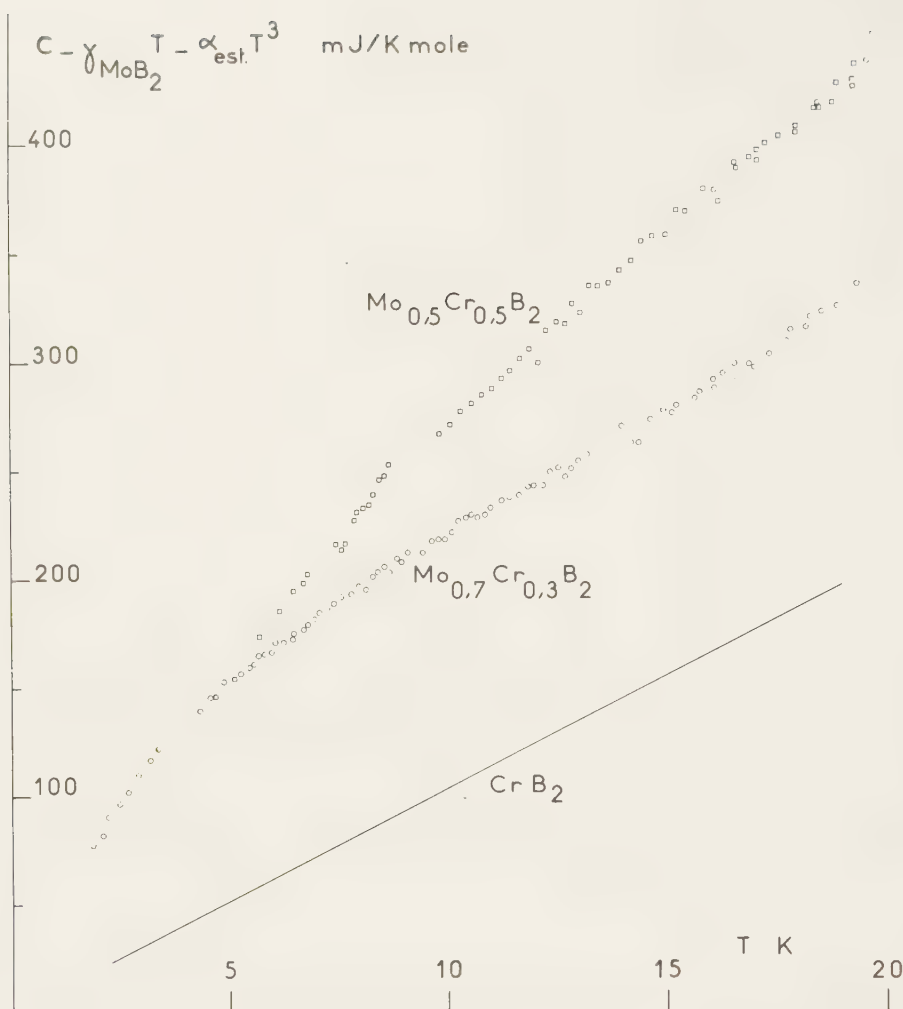


Fig. II-14. — Chaleur spécifique à basse température des composés $\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ après déduction de la contribution électronique γT de MoB_2 et de celle des phonons αT^3 avec $\alpha = 1,25 - 1,09 - 0,95 - 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mJ/K}^4 \text{ mole}$ pour $x = 0 - 0,3 - 0,5 - 1$ respectivement.



Fig. II-15. — Chaleur spécifique à basse température de $\text{V}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{B}_2$. Les résultats de l'analyse numérique de cette courbe sont portés dans le tableau II-1.

Le modèle de magnétisme itinérant semble pouvoir être étendu aux borures mixtes comme le confirment les mesures de susceptibilité (III-B) malgré quelques difficultés révélées par les résultats de résonance magnétique nucléaire (III-C).

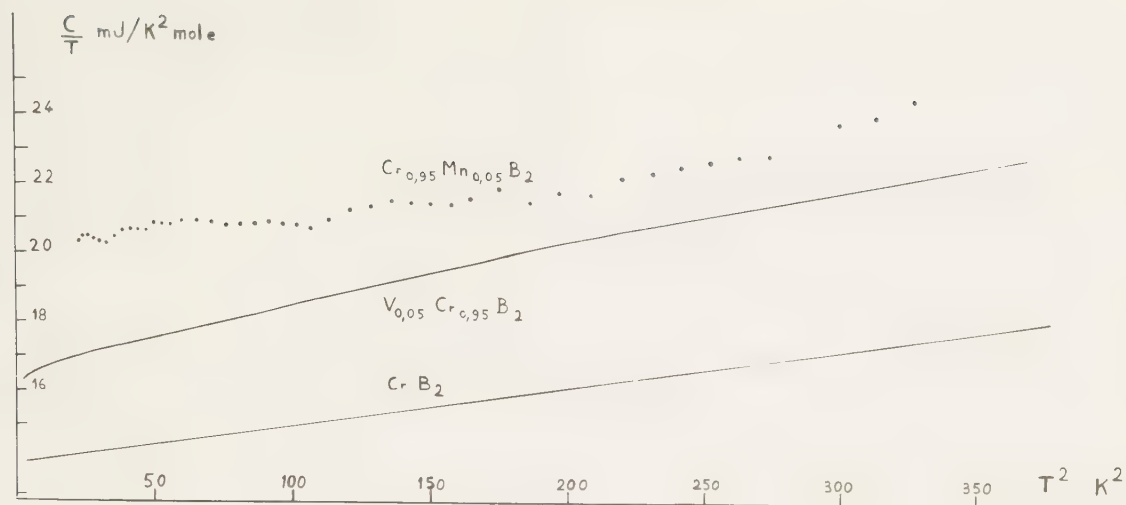


Fig. II-16. — Chaleur spécifique à basse température de $\text{Cr}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{B}_2$.

B/ SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES BORURES MIXTES DE VANADIUM ET DE CHROME.

a) Susceptibilités des composés magnétiques ($x > 0,75$).

Les susceptibilités des composés magnétiques ont été présentées plus haut (fig. II-4 et 5). Outre l'abaissement du point de Néel, les courbes montrent, à la température de l'hélium liquide, un net renforcement de la susceptibilité qui ne paraît pas pouvoir être attribué à l'influence des impuretés et qui ne suit pas une loi de Curie-Weiss.

b) Susceptibilités des composés non-magnétiques ($x < 0,75$).

Cette variation très rapide de la susceptibilité est encore accentuée pour les borures mixtes non-magnétiques $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ (fig. II-17 et 18) surtout au voisinage de $x = 0,5$. Les courbes ne suivent pas la loi de Curie et nous n'avons pu les analyser que dans des intervalles de température limités selon la loi $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$ (tableau II-2) avec une incertitude toujours assez grande ($\pm 2\%$ pour $x = 0,025$, $\pm 2,5\%$ pour $x = 0,05$) comparée à la précision des mesures (Annexe C). Le calcul de p , en supposant chaque atome de chrome porteur de moment, donne une valeur à peu près constante pour x variant de 0,05 à 0,5, mais qui n'est compatible, ni avec une description ionique (valeur trop faible) ni avec une description de bande (valeur constante). Si seuls les chromes appartenant à des amas sont magnétiques, la concentration en porteurs est égale à $N = A/k$ [66], nombre d'amas qui est proportionnel à x^2 d'après les résultats de chaleur spécifique. La constante de Curie augmentant linéairement avec x , conduit à une valeur de p variant en $1/\sqrt{x}$, résultat assez peu réaliste.

Il est donc impossible de proposer un modèle simple pour expliquer la forme des courbes de susceptibilité : elles sont, probablement, la somme d'un terme lié au magnétisme itinérant des composés associant un moment à chaque site de chrome et d'un terme plus local lié à des amas plus riches en atomes de chrome. Nous avons vérifié que les impuretés ne peuvent expliquer qu'une fraction de la variation de susceptibilité.

c) Influence des impuretés magnétiques (fer).

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique de plusieurs échantillons ayant la même concentration en chrome, mais des taux d'impureté différents. Dans aucun composé on ne peut parler de moment géant associé aux impuretés de Fer (tableau II-3, et fig. II-19) et la variation très rapide de susceptibilité est donc un phénomène intrinsèque.

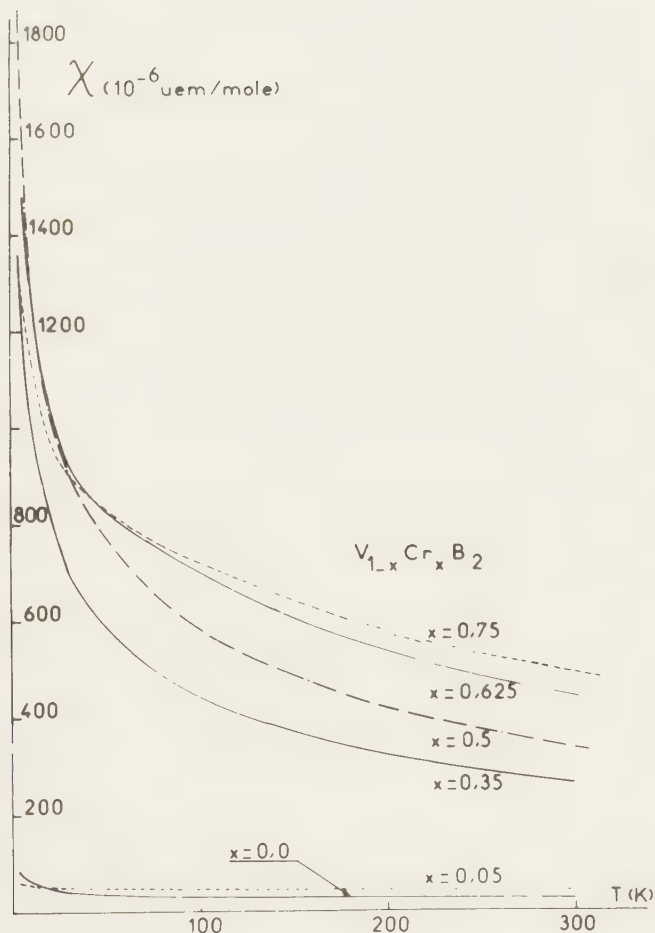


Fig. II-17. — Susceptibilité des borures non-magnétiques $V_{1-x}Cr_xB_2$.

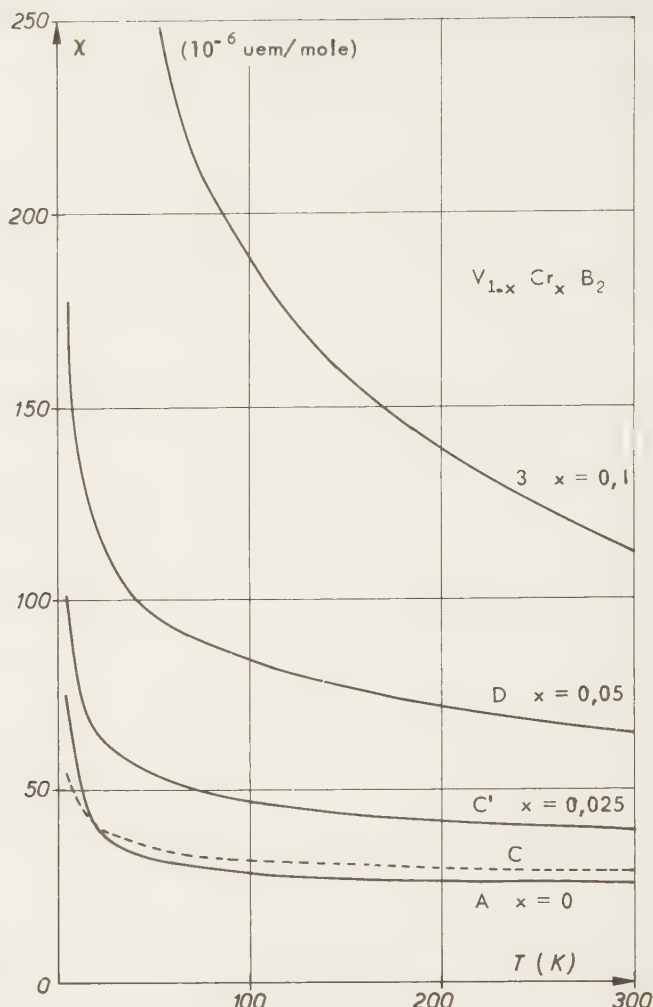
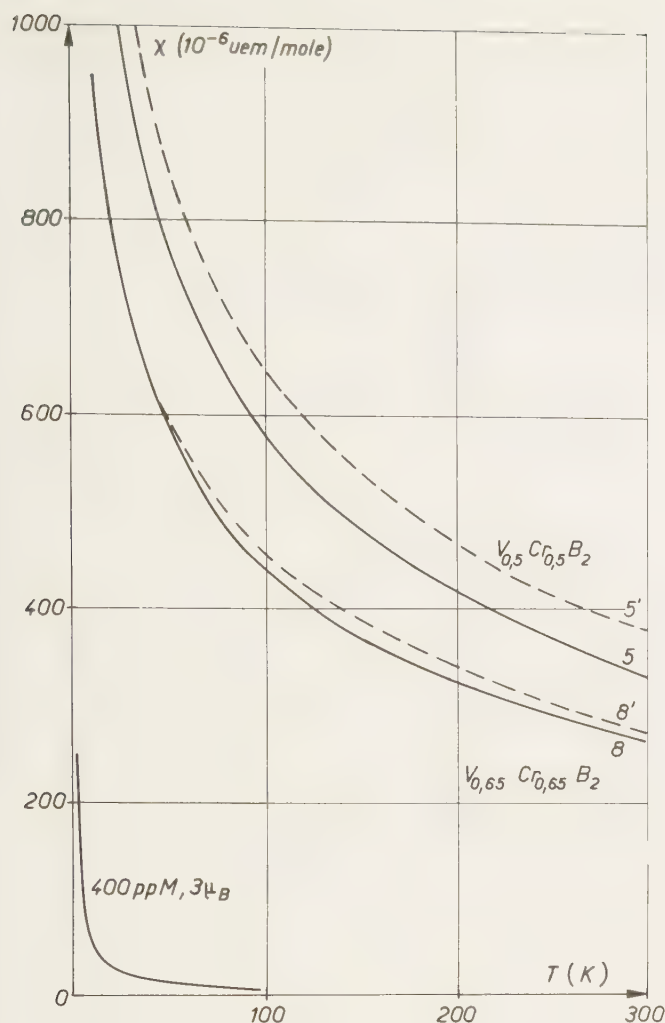


Fig. II-18. — Susceptibilité des borures dilués en chrome. L'un des deux échantillons $x \sim 0,025$ (C) est contaminé par du nickel (voir tableau A-2).

Tableau II-2. — Analyse de la susceptibilité des borures non-magnétiques $V_{1-x}Cr_xB_2$ selon une loi de Curie-Weiss $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$ avec $C = 0,125 \cdot c \cdot p^2$ où c est la concentration de porteurs de moment et p le nombre effectif de magnétons de Bohr par atome ; p a été calculé en supposant que chaque atome de chrome portait un moment. L'accord est moyen entre les courbes et la loi ci-dessus ($\pm 3\%$).

x	Intervalle de température	χ_0 (10^{-6} uem/Mole)	cp^2 (10^{-3})	θ °K	p	N° échantillon
0,025	30-300	34	16,65	-51	0,65	C'
0,05	30-300	45	63,8	-96	1,1	D
0,1	40-230	65	147	-50	1,2	3
idem	60-240	50	192,5	-74	1,4	idem
0,35	40-280	120	433	-65	1,1	8
0,5	50-300	100	726	-86	1,2	5



D'autre part une série d'échantillons contaminés avec du nickel, a montré que celui-ci atténuait la variation de susceptibilité (fig. II-18). Nous n'avons pas approfondi cet aspect des propriétés des borures.

Fig. II-19. — Influence du fer sur la susceptibilité magnétique. Nous avons également porté la loi de Curie de 400 ppm d'impuretés avec $p = 3 \mu_B$.

Tableau II-3. — L'analyse des différences des susceptibilités de deux échantillons $V_{1-x}Cr_xB_2$ de même concentration x , permet de déduire une valeur du nombre effectif de magnétons de Bohr par atome de fer, qui est la seule impureté ayant sensiblement varié. Les résultats sont assez imprécis à cause des nombreuses sources d'erreur : possibilité de moment sur d'autres impuretés, interaction dans les cas de trop grande concentration (5' et 18), difficultés liées à la mise en solution des composés lors de l'analyse.

x	0	0	0,35	0,5	1	1	1
p	3	3,2	2,7	1,6	5,3	6,1	4,1
N° des échantillons	1	1'	8	5	20	21	18
	1'	A	8'	5'	17	17	17

d) Susceptibilité des borures mixtes de remplissage électronique voisin de celui du chrome.

Les susceptibilités des borures mixtes à base de CrB_2 montrent le même comportement que les composés $V_{1-x}Cr_xB_2$: nous avons observé l'apparition des mêmes remontées à basse température lorsqu'on dissout du molybdène (fig. II-20) [69] métal isoélectronique du chrome, ou du manganèse (fig. II-6).



Fig. II-20. — Susceptibilité magnétique des borures mixtes de molybdène et de chrome.

A titre de comparaison, nous avons mesuré la susceptibilité magnétique de trois borures mixtes $(VMn)B_2$ à des concentrations pour lesquelles les composés ne sont pas magnétiques (fig. II-21), sauf $V_{0,25}Mn_{0,75}B_2$ dont le maximum de susceptibilité est sans doute associé à une transformation vers un ordre antiferromagnétique. L'analyse des courbes suivant une loi de Curie-Weiss

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$$

est meilleure que pour les borures de chrome et de vanadium. Elle conduit à deux importantes différences :

1) Le terme constant χ_0 n'est pratiquement pas renforcé jusqu'à $V_{0,5}Mn_{0,5}B_2$ (même nombre d'électrons que CrB_2) ; ce résultat est cohérent avec celui de chaleur spécifique où nous avons vu que le terme γ n'augmentait pas sensiblement.

2) Le nombre effectif de magnétons de Bohr par atome de manganèse augmente lorsqu'on se déplace vers la droite de la série de transition de 0,48 à 1,45.

Ces deux résultats sont compatibles avec un modèle de magnétisme localisé sur les atomes de manganèse en opposition avec le cas des borures à base de CrB_2 .

e) Conclusion.

L'essentiel des résultats a été rassemblé sur la figure II-22 où l'on voit que le coefficient γ de la chaleur spécifique et la susceptibilité à la température ambiante passent par un maximum pour $x \sim 0,75$ concentration à laquelle disparaît le magnétisme, tandis que le terme A de la chaleur spécifique et la susceptibilité à la température de l'hélium liquide passent par un maximum pour $x \sim 0,5$. Ces deux groupes de comportements sont clairement reliés à des phénomènes différents ; le premier rappelle fortement celui de nombreux composés presque-ferromagnétiques [71-72] où les théories de fluctuations de spin ont permis d'expliquer la divergence de la susceptibilité χ et du coefficient γ ; le second, qui se rencontre également dans la plupart des composés ferromagnétiques [65], paraît ici relié à des effets statistiques de désordre dans un alliage. Des précisions intéressantes sur ces deux aspects sont fournies par les mesures de résonance magnétique nucléaire.

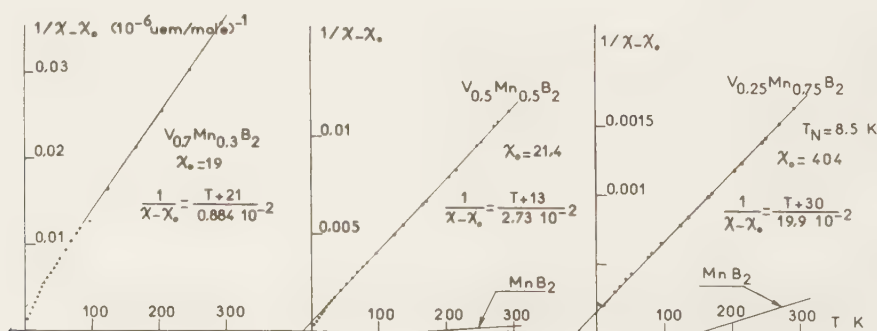


Fig. II-21. — Susceptibilité magnétique des borures mixtes de vanadium et de manganèse. La courbe de MnB_2 a été portée d'après [21].

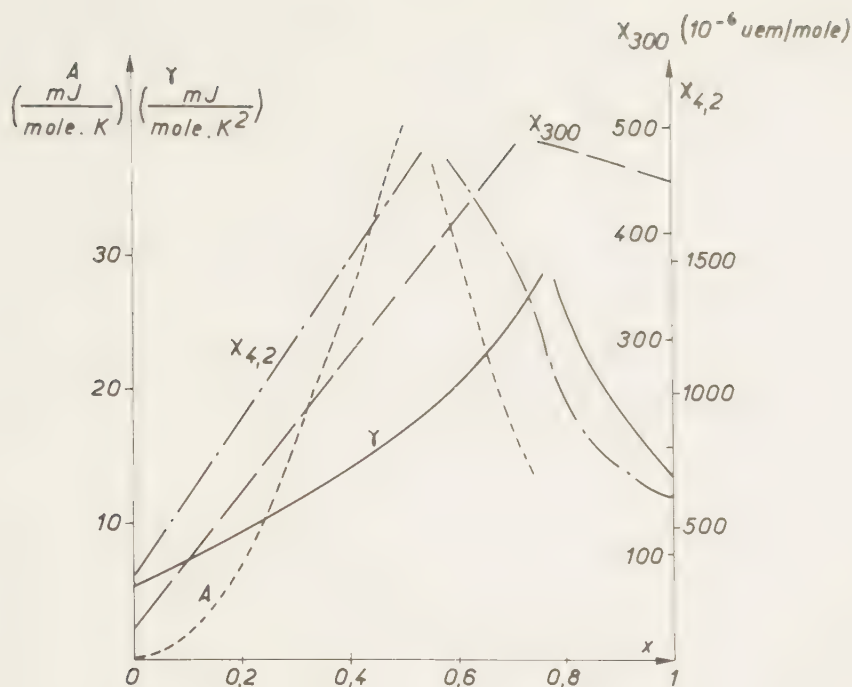


Fig. II-22. — Variations des principales grandeurs en fonction de x pour $V_{1-x}Cr_xB_2$: γ et A tirés de la chaleur spécifique à basse température, et susceptibilité à la température ambiante (χ_{300}) et à celle de l'hélium liquide ($\chi_{4,2}$).

C/ RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES BORURES MIXTES DE VANADIUM ET DE CHROME.

Le système $(VCr)B_2$ présente l'inconvénient que seul le vanadium et le bore sont faciles à observer ; le chrome n'a pu être détecté dans un échantillon de $V_{0,5}Cr_{0,5}B_2$ en fort champ par une méthode pulsée [73]. La résonance magnétique nucléaire est, toutefois, d'un grand intérêt pour l'étude des phénomènes décrits plus haut, car elle permet de mesurer des susceptibilités locales et de compter les noyaux placés dans un certain environnement.

a) Rappel des résultats de résonance magnétique nucléaire pour les borures magnétiques.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire sur le vanadium ont été faites par R.J. SCHOENBERGER et R.G. BARNES [74] dans les composés proches de CrB_2 .

A faible concentration en vanadium (entre 0,5 % et 5 % environ) on observe à l'ambiante, une raie de résonance dont le déplacement de Knight est de $-0,12\%$. Lorsque la concentration augmente, une deuxième raie de résonance apparaît, bien distincte de la précédente (fréquence de résonance entre 16 MHz et 26 Hz) ; son déplacement de Knight est de $-0,24\%$. Enfin à plus forte concentration une troisième raie, de déplacement de Knight égale à $-0,33\%$, fait son apparition. La statistique aléatoire permet de prévoir des intensités de raies en bon accord avec les mesures, seulement jusqu'à 12 % de vanadium : la raie de déplacement de Knight (KS) $-0,12\%$ peut être associée aux noyaux n'ayant aucun vanadium premier voisin, l'autre (KS $= -0,24\%$) à ceux n'en ayant qu'un.

En dessus d'une concentration de 12 % les résultats ne concordent plus aussi bien ce qui s'explique en se souvenant que pour de telles concentrations la probabilité pour qu'un atome de vanadium n'ait que des voisins chromes devient petite devant celle des autres possibilités.

Lorsqu'on abaisse la température, la résonance du vanadium disparaît au point de Néel, la raie pour laquelle le déplacement de Knight est égal à $-0,12\%$ disparaissant seule dans les échantillons

de concentration inférieure à 12-15 % de vanadium*. Ces résultats montrent l'existence d'amas non-magnétiques liés à la répartition aléatoire des atomes de vanadium, et responsable en particulier de l'anomalie de chaleur spécifique (fig. II-7). Ils mettent également en lumière le caractère local qui doit corriger le modèle de magnétisme itinérant : le renforcement de susceptibilité (20 à 450 de VB_2 à CrB_2) est localisé sur les atomes de chrome car il est trop fort pour expliquer l'augmentation du déplacement de Knight du vanadium de $-0,33\%$ à $-0,12\%$.

b) Résonance magnétique nucléaire dans les borures mixtes non-magnétiques de vanadium et de chrome.

Prolongeant les mesures de R.G. BARNES, nous avons observé la résonance magnétique nucléaire du bore et du vanadium dans des échantillons où ce dernier noyau était assez abondant, c'est-à-dire pour des concentrations supérieures à 37,5 %.

1) MESURES D'INTENSITE.

Nous avons d'abord tenté de vérifier que l'on ne perdait pas la résonance d'un nombre important de noyaux. Pour VB_2 le rapport d'intensité K_B/K_V des raies de bore et de vanadium est difficile à obtenir avec précision à cause de la saturation de B^{11} ($T_1 = 2,7$ s à l'ambiante). Les mesures faites à fréquence constante en intégrant les transitions centrales comme des gaussiennes (intensité de la dérivée multipliée par le carré de la distance pic à pic) donne un rapport K_B/K_V compris entre 1,2 à 1,5 au lieu de 1 ; le désaccord est sans doute relié à notre méthode d'évaluation. Il semble raisonnable d'affirmer que l'on voit, au moins, 80 à 90 % des noyaux de vanadium dans VB_2 .

Nous n'avons pas pu confirmer ce fait par comparaison avec la résonance du vanadium dans le métal (fig. II-23) dont l'intensité peut être fortement réduite par l'effet quadrupolaire lié aux impuretés [76].

Lorsqu'on met du chrome en substitution, l'augmentation du rapport K_B/K_V , mesuré à la température ambiante et à celle de l'azote liquide, est conforme à ce que laisse prévoir la diminution du nombre de noyaux de vanadium. Ce résultat n'est plus valable pour des concentrations en chrome x supérieures à 20 % et à la température de l'hélium liquide, situations où les raies de résonance sont très élargies (voir plus loin) et où ce type d'analyse devient peu sûr.

Les mesures d'intensité, tant dans les borures magnétiques que dans les non-magnétiques, montrent que l'on ne perd pas une quantité notable de noyaux et que les grandeurs observées (déplacement de Knight, largeur de raie...) sont représentatives de l'ensemble des noyaux de vanadium des échantillons $V_{1-x}Cr_xB_2$.

2) RESONANCE DANS LES BORURES $V_{1-x}Cr_xB_2$ DE FAIBLE CONCENTRATION ($0 < x < 0,1$)

La figure II-23 montre l'allure des dérivées des courbes d'absorption de V^{51} qui sont composées d'une raie centrale et de satellites dus à l'effet quadrupolaire du premier ordre. Lorsque la quantité de chrome augmente, la largeur de raie est à peu près constante, indépendante du champ magnétique et de la température, jusqu'à $x \sim 0,1$ (fig. II-24) concentration à laquelle il n'y a pratiquement que deux espèces de sites vanadium, ceux n'ayant que des voisins vanadium et ceux n'ayant qu'un seul voisin chrome. Le déplacement de Knight est lui aussi resté à peu près constant et indépendant de la température (fig. II-24). Ces résultats, qui rappellent fortement ceux des alliages V-Fe [77], suggèrent que le chrome dilué n'est pas magnétique. Par contre, les valeurs du coefficient γ de la chaleur spécifique et de la susceptibilité (fig. II-22), augmentent rapidement quand la concentration x augmente. Bien qu'elles n'aient rien d'absolu, nous prenons comme valeurs de la susceptibilité, celles à la température ambiante ; elles sont des moyennes macroscopiques :

$$\chi(x) = (1-x) \chi_V + x \chi_{Cr}$$

* Pour des concentrations supérieures, le signal du vanadium disparaît même dans des composés non-magnétiques, comme nous le verrons plus loin ($x \sim 0,5$).

puisque la susceptibilité de la matrice χ_v est constante comme le montre le déplacement de Knight. χ_v est la susceptibilité "d" de la matrice que nous prenons égale à $50 \cdot 10^{-6}$ uem/Mole (évaluation faite au chapitre I). On a alors :

$$\left[\frac{d\chi(x)}{dx} \right]_{x \approx 0} = \chi_{Cr} - \chi_v$$

et on mesure (fig. II-22) :

$$\left[\frac{d\chi}{dx} \right]_{x \approx 0} \approx 720 \cdot 10^{-6}$$

ce qui donne $\chi_{Cr} \sim 770 \cdot 10^{-6}$.

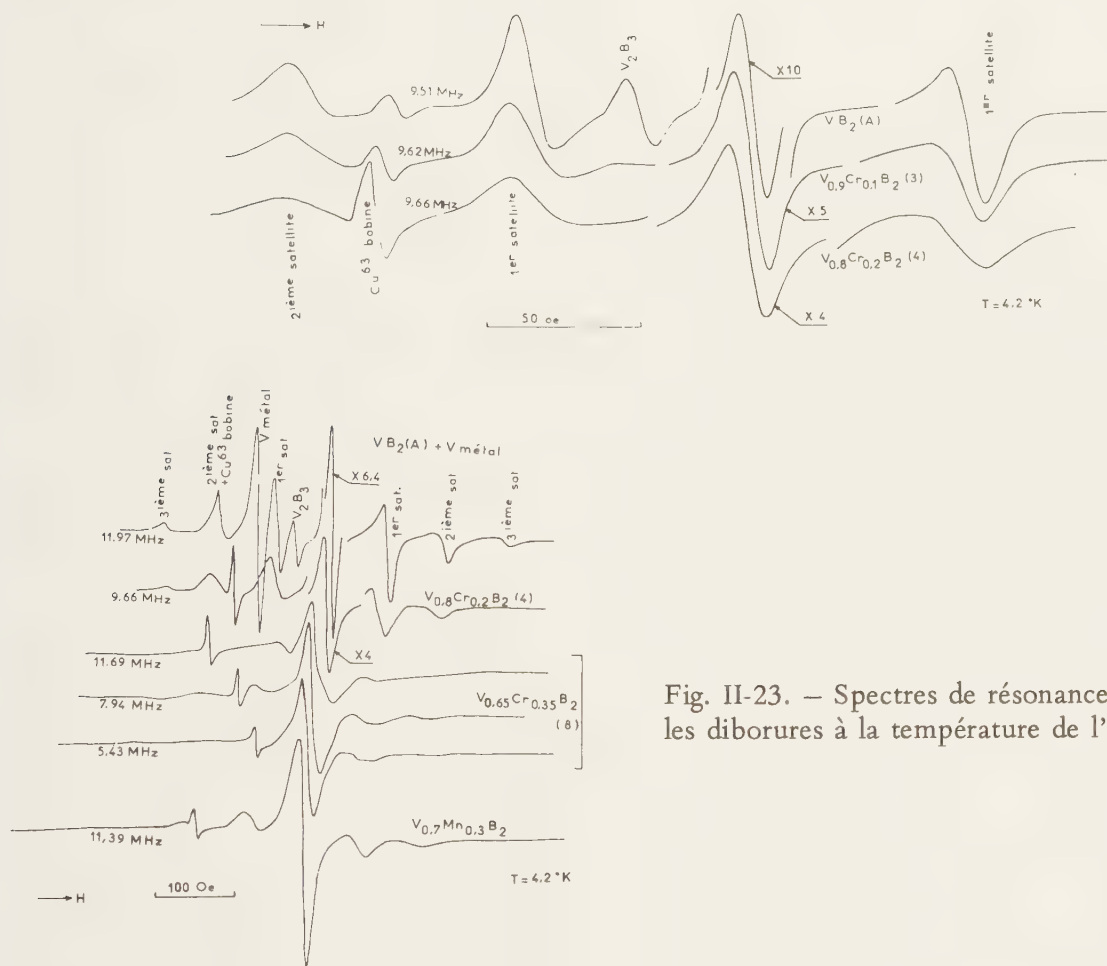


Fig. II-23. — Spectres de résonance de V^{5+} dans les diborures à la température de l'hélium liquide.

Cette valeur conduit à un facteur de renforcement local d'échange sur les impuretés d'environ 15 qui expliquerait l'augmentation du coefficient γ de la chaleur spécifique dans un modèle analogue à ceux qui décrivent certains systèmes proches du ferromagnétisme comme Pt-Ni [68] [78].

3) RESONANCE DANS LES BORURES $V_{1-x}Cr_xB_2$ DE CONCENTRATION INTERMEDIAIRE ($x > 0,1$)

Lorsque la concentration en chrome dépasse 20 %, la forme du spectre du vanadium commence à s'éloigner de celle, assez symétrique, de VB_2 (fig. II-23) : la largeur de raie augmente et devient sensible aux variations de la température (fig. II-24) et du champ magnétique (fig. II-25). Par contre, le déplacement de Knight (position du zéro de la dérivée) ne varie pas de façon notable, contraire-

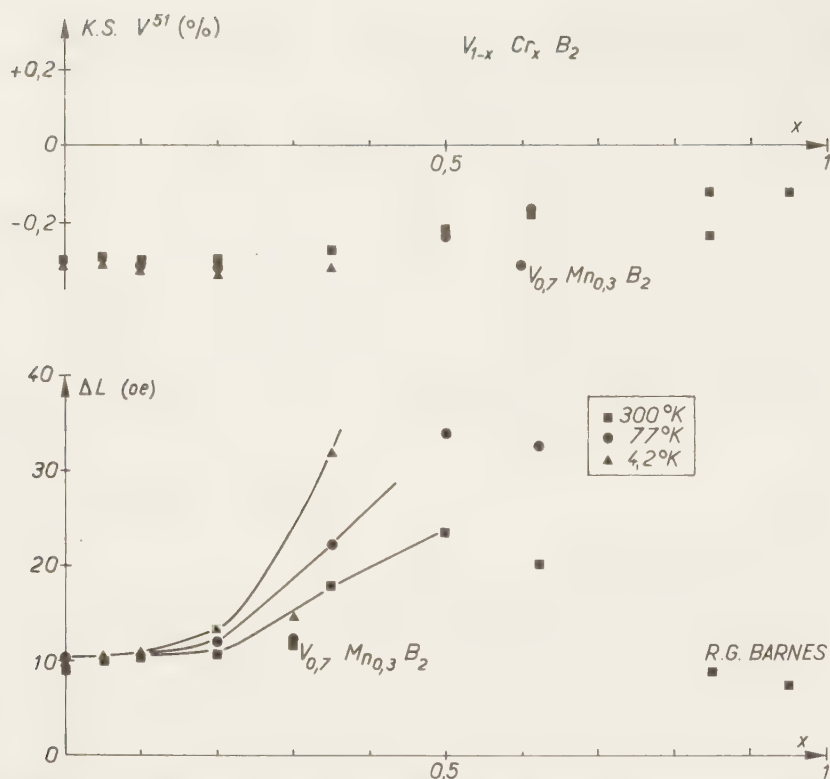
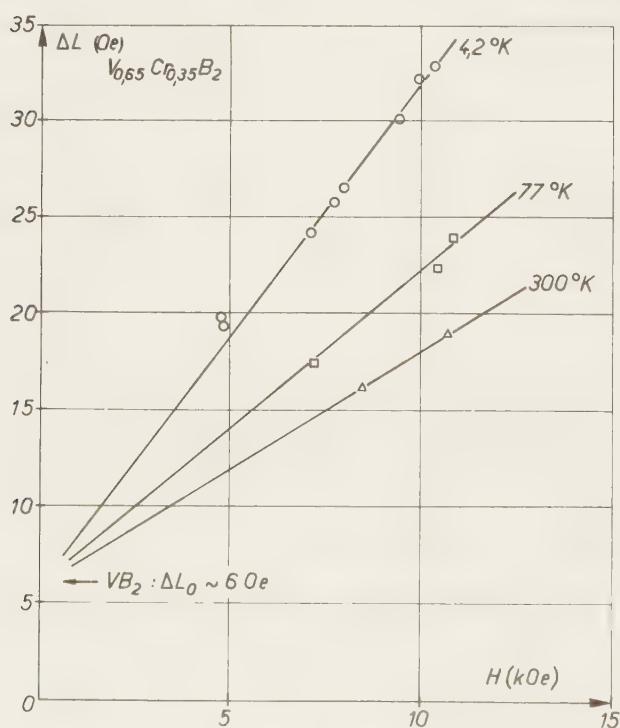


Fig. II-24. — Variation du déplacement de Knight (KS) et de la largeur de raie (ΔL) à 10 000 Oe de V^{51} dans les diborures en fonction de la concentration en chrome. Le déplacement de Knight est pris au zéro de la dérivée du signal (fig. II-23) et la largeur de raie entre son maximum et son minimum.

ment à ce que laissent prévoir les courbes de susceptibilité magnétique. Le renforcement de susceptibilité est donc encore lié à une augmentation locale dans les amas riches en chrome dont le nombre devient notable au-dessus d'une concentration de 20 % [79]. Dans de telles conditions, les valeurs de la susceptibilité locale sur les atomes de vanadium deviennent très hétérogènes suivant qu'ils sont à l'intérieur ou à l'extérieur des amas. La largeur de raie est ainsi attribuable aux inhomogénéités microscopiques du déplacement de Knight particulièrement importantes au milieu de l'intervalle de concentration ; sa variation en température devient très rapide (fig. II-24) en même temps que celle de la susceptibilité et que le terme constant A de la chaleur spécifique passe par un maximum (fig. II-22). Notons que pour $x \sim 0,5$, le signal n'a pu être observé à la température de l'hélium liquide, son élargissement étant trop grand pour la méthode de détection utilisée (voir Annexe B). L'analyse détaillée de la forme des courbes (fig. II-23) n'a pu être faite dans la limite des variations du champ magnétique ($H_0 < 11\,000$ Oe).



En opposition au cas du vanadium, le spectre du bore dans les borures $V_{1-x}Cr_xB_2$ ne paraît pas influencé, dans la limite des possibilités expérimentales, par l'évolution de son environnement : la forme et la largeur de raie (14 œrsted) restent indépendantes de tous les paramètres, concentration ($0 < x < 0,5$), température, champ magnétique. Ce résultat montre le découplage des états électroniques du bore et du vanadium qui sont mis en jeu par les phénomènes observés ; ceci est en accord avec le schéma de bande grossier proposé (fig. I-6), où pour les diborures (VCr) B_2 des électrons de symétrie " $3d$ " $m = 0$, $|m| = 2$ sont seuls présents, ou presque, au niveau de Fermi.

Fig. II-25. — Variation de la largeur de raie (ΔL) de V^{51} dans $V_{0.65}Cr_{0.35}B_2$ en fonction du champ magnétique pour différentes températures.

4) COMPARAISON AVEC $V_{0,7}Mn_{0,3}B_2$.

Prolongeant les mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité, nous avons étudié la résonance magnétique nucléaire dans le composé $V_{0,7}Mn_{0,3}B_2$ où les trois noyaux sont, en principe, aisément observables. Le signal du manganèse est resté invisible de la température ambiante à celle de l'hélium liquide à cause, sans doute, d'un élargissement excessif pour la méthode de détection que nous avons utilisée (voir Annexe B) ; cet élargissement est d'origine soit quadrupolaire, soit magnétique (les atomes de manganèse sont porteurs de moments, fig. II-21). Le spectre du vanadium (fig. II-23) est un peu moins élargi que dans le borure mixte de vanadium et de chrome de même concentration (fig. II-24). En outre, la largeur de raie est à peu près indépendante du champ magnétique entre 5 000 et 10 000 œrstedes. Le déplacement de Knight a la même valeur que dans VB_2 comme la susceptibilité de Pauli (fig. II-21) et le coefficient γ de la chaleur spécifique (tableau II-1). En l'absence de résultats plus nombreux, il est difficile de proposer une description sûre, mais il semble que l'on puisse décrire sommairement les composés $(VMn)B_2$ de la première moitié de l'intervalle de concentration dans un modèle de moments localisés associés aux atomes de manganèse qui peuvent éventuellement appartenir à des amas.

c) Conclusion.

Les expériences de résonance magnétique nucléaire dans les borures mixtes $(VCr)B_2$ montrent l'existence d'un fort renforcement de susceptibilité localisé sur les atomes de chrome.

L'élargissement des raies, surtout sensible à basse température et au milieu de l'intervalle de concentration, est probablement dû à des inhomogénéités de déplacement de Knight associées à des amas (clusters) dont l'influence se fait également sentir sur la chaleur spécifique à basse température et la susceptibilité magnétique. Des mesures plus systématiques, mettant éventuellement en œuvre de nouvelles techniques (fort champ magnétique, méthode pulsée), fourniraient des précisions intéressantes sur ce sujet.

IV DISCUSSION.

A/ INTRODUCTION.

Les résultats des mesures sur les composés $V_{1-x}Cr_xB_2$ semblent être la conséquence de deux effets distincts liés aux propriétés magnétiques des composés. Le premier n'apparaît que dans les alliages et il se traduit par :

- l'existence d'un terme anormal $A(T)$ dans la chaleur spécifique, qui est maximum au voisinage de $x = 0,5$ (fig. II-22) et qui ne semble pas dépendre de la nature des atomes constituant l'alliage (tableau II-1 et fig. II-14)
- la variation très rapide de la susceptibilité magnétique en fonction de la température qui paraît maximum pour $x \sim 0,5$ (fig. II-22)
- l'élargissement des raies de résonance magnétique nucléaire sur le vanadium qui devient si considérable pour $x \sim 0,5$ que nous n'avons pu faire d'observation à la température de l'hélium liquide (fig. II-24).

Le deuxième type d'effets est relié aux propriétés itinérantes des électrons :

- le coefficient γ de la chaleur spécifique électronique augmente avec la concentration x , suivant une variation linéaire au moins jusqu'à $x \sim 0,2$ (fig. II-22). Ce phénomène n'est pas lié aux effets du premier type comme le confirment l'augmentation du coefficient γ aux faibles concentrations (fig. II-11), la chaleur spécifique de $V_{0,7}Mn_{0,3}B_2$ (tableau II-1 et fig. II-15) et l'absence d'anomalie dans la chaleur spécifique de CrB_2 (fig. II-7 et 13) dont la forte valeur de la contribution électronique doit trouver sa place dans une explication commune.

Le coefficient γ passe par un maximum aigu pour la concentration $x \sim 0,75$ où apparaît la possibilité d'ordre antiferromagnétique (fig. II-5).

- la susceptibilité à la température ambiante, température à laquelle on est, sans doute, débarrassé pour l'essentiel, des effets d'amas importants à basse température, passe par un maximum pour

$x \sim 0,75$; des mesures à haute température ($T > 300$ °K) apporteraient des précisions intéressantes.

— la résonance magnétique nucléaire montre le caractère local de ce renforcement de susceptibilité, en particulier entre $x = 0$ et $x = 0,2$, concentration en-dessous de laquelle les phénomènes liés aux amas ont peu d'influence.

L'explication la plus simple est fournie en attribuant ces résultats à un effet de densité d'états, le maximum du terme de chaleur spécifique électronique γ correspondant à un maximum de la bande d'états à un électron que franchit le niveau de Fermi quand on passe de VB_2 à CrB_2 . Un modèle localisé (type niveau lié virtuel) pourrait également être invoqué pour expliquer, aux faibles concentrations, la forte augmentation de γ .

La contradiction la plus éclatante vient du fait que l'on observe les mêmes phénomènes pour la chaleur spécifique et la susceptibilité des alliages isoélectroniques $\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{B}_2$ où le coefficient γ est encore maximum pour la concentration de disparition du magnétisme.

Nous avons vu, d'autre part, que les diborures avaient une structure électronique assez proche de celle des métaux de transition et que le magnétisme de CrB_2 pouvait être décrit dans un modèle itinérant.

L'ensemble de ces résultats rappelle fortement la situation expérimentale de nombreux alliages de métaux de transition presque ferromagnétiques : le pic de chaleur spécifique électronique, qui coïncide avec l'apparition du magnétisme, a été expliqué, dans beaucoup de cas, par la théorie de la renormalisation de la masse effective par les fluctuations de spin.

B/ CAS DES ALLIAGES DE METAUX DE TRANSITION FERROMAGNETIQUES

a) Alliages de métaux de la première série de transition.

Les mesures de chaleur spécifique faites sur de nombreux alliages de métaux de la première série de transition montrent l'existence de plusieurs pics du coefficient γ de la chaleur spécifique [48] qui coïncident le plus souvent avec l'apparition du magnétisme, comme par exemple dans le système V-Fe [64] [80] ou dans le système Cu-Ni [81] au sujet duquel une abondante littérature a été publiée ces dernières années [82-83]. Dans ces deux cas, au voisinage de la concentration critique, la chaleur spécifique est notablement renforcée avec un fort terme linéaire en température et une anomalie à basse température qui semble liée à un terme constant.

La théorie des fluctuations de spin ne paraît pas applicable ; l'existence d'amas d'atomes magnétiques dans ces alliages permet éventuellement d'expliquer leurs propriétés dans un modèle de superparamagnétisme [65-66]. Mais dans ce cas, le terme γT n'est que le second terme d'un développement [115] après un terme constant qui correspond approximativement aux anomalies de basse température que nous avons observées.

Une autre alternative apparaît pour des systèmes désordonnés, présentant une densité de spin par unité de champ non nulle pour $H = 0$, ce qui conduit à une contribution à la chaleur spécifique comportant un terme linéaire en température [114].

D'une manière générale, dans ces composés, les pics parfois aigus du coefficient γ de la chaleur spécifique sont loin d'avoir été compris [84].

b) Alliages à base des métaux 4d et 5d de la fin des séries de transition.

Les métaux de la fin des deuxième et troisième séries de transition présentent un paramagnétisme fort, en particulier dans le cas du palladium. Lorsqu'on dissout un métal de la fin de la première série, le ferromagnétisme apparaît pour des concentrations assez faibles où la chaleur spécifique électronique et la susceptibilité magnétique divergent : 2 % de nickel dans le palladium sont suffisants pour provoquer le phénomène [85-86] et le coefficient γ atteint des valeurs de l'ordre de $15 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$. Il en faut plus dans le platine [68], l'iridium [67] ou le rhodium [87-89], mais les résultats des mesures présentent les mêmes caractéristiques.

Dans le cas des alliages avec du cobalt [90] ou avec du fer [75], la situation expérimentale paraît semblable, mais ces systèmes ont été moins étudiés que ceux avec du nickel.

La description des alliages du type Pd-Ni a été faite avec succès par la théorie des fluctuations de spin qui prévoit, dans un système uniforme, un renforcement de la masse effective des électrons itinérants associé au renforcement d'échange [88] [91]. Toutefois, un modèle où le renforcement d'échange est localisé sur les atomes de nickel paraît plus raisonnable [58]. Le calcul montre que, dans le cas d'un alliage presque ferromagnétique, le coefficient γ de la chaleur spécifique diverge en même temps que la susceptibilité statique χ ($q = 0$) [71] [92] [93].

En outre, aussi bien dans le modèle localisé que dans le modèle uniforme, la théorie prévoit la présence d'une contribution à la chaleur spécifique à basse température du type $T^3 \log T$. Toutefois, dans certains cas, en particulier si l'on veut tenir compte du caractère non-uniforme des alliages, ce terme est remplacé [93] [94] par un autre, très petit, en T^3 ou en $T^{3/2}$, en accord avec les observations expérimentales [65].

Enfin, les mesures montrent que la résistivité présente à basse température un fort terme en T^2 lié à la diffusion des électrons s par les fluctuations de spin pour les électrons de la bande d [58] [95].

C/ CAS DES ALLIAGES ANTIFERROMAGNETIQUES.

Le cas des alliages antiferromagnétiques a suscité beaucoup moins d'intérêt, en particulier, par suite de l'absence expérimentale de toute divergence du coefficient γ dans les alliages à base de chrome [48] tels que (Cr, V) [64], (Cr, Mo) ou (Cr, W) [96].

T. MORIYA [97] a montré théoriquement que le coefficient γ de la chaleur spécifique, renforcé par les fluctuations de spin, ne diverge pas à la limite d'apparition de l'antiferromagnétisme dans le métal et qu'il n'existe pas de terme $T^3 \log T$ dans la chaleur spécifique contrairement au cas des métaux presque ferromagnétiques.

Cette conclusion est tout à fait générale et elle est reliée à la différence entre le comportement du système de spins dans le cas de métaux antiferromagnétiques et son comportement dans le cas ferromagnétique.

A la suite de quelques controverses, ce résultat semble maintenant acquis [98] [113]. Sa validité ne s'étend pas, toutefois, à certains cas particuliers de surfaces de Fermi et en outre il ne prévoit pas la valeur du renforcement *fini* de la chaleur spécifique électronique. M. HERITIER et P. LEDE-
RER [99] ont montré, par exemple, que dans le cas d'une surface de Fermi cylindrique, qui pourrait être reliée à la structure lamellaire des composés, il peut y avoir divergence de la chaleur spécifique électronique. Ce point a été repris par T. MORIYA et T. KATO [100] qui sont arrivés à la même conclusion.

L'analyse quantitative ne présente pas ici le même intérêt ; en effet, si elle a permis de vérifier dans le cas ferromagnétique que le coefficient γ diverge avec la susceptibilité χ ($q = 0$), il n'en est pas de même pour les composés antiferromagnétiques où γ est relié à χ ($q = q_0$) qui ne se comporte pas comme χ ($q = 0$) et qui est difficilement accessible aux mesures (q = vecteur du réseau réciproque, q_0 = vecteur du maximum de χ).

Pour le moment, seules des comparaisons qualitatives sont donc possibles.

D/ LES DIBORURES $V_{1-x}Cr_xB_2$ OU $Mo_{1-x}Cr_xB_2$.

Comme nous venons de le voir à propos des alliages de métaux de transition, trois types de théorie sont capables de fournir une explication qualitative des phénomènes observés dans les borures mixtes, $(VCr)B_2$ ou $(MoCr)B_2$:

1) la chaleur spécifique d'amas magnétiques en interaction avec la matrice n'est pas bien connue, mais elle peut conduire à des contributions constantes et linéaires en température [65] [66] [45].

2) des spins, en nombre fini, placés dans un champ magnétique moyen nul peuvent fournir une importante contribution à la chaleur spécifique avec en particulier un terme linéaire en température [114].

Dans le cas des borures, ces deux types d'explication semblent capables d'expliquer les contributions $A(T)$, mais l'accroissement du terme linéaire en température γT ne paraît pas relever de tels

modèles, en particulier dans le cas de CrB_2 .

3) Les résultats expérimentaux exposés plus haut sont à l'origine des calculs de HERITIER et LEDERER [99] qui permettent de prévoir, dans un modèle uniforme un renforcement du coefficient γ à l'apparition de l'antiferromagnétisme, dans le cas d'une surface de Fermi cylindrique. Les résultats du chapitre I (paragraphe V) n'ont pas permis de montrer l'existence d'une bande à deux dimensions malgré quelques présomptions expérimentales.

Notons, que de récentes mesures sur les nitrures mixtes de vanadium et de chrome ont montré une divergence du coefficient γ à l'apparition de l'antiferromagnétisme [101], aucune structure lamellaire ne pouvant être invoquée dans ce système qui est cubique à face centrées.

Un tel modèle, corrigé pour tenir compte des renforcements locaux de susceptibilité, ne paraît pas pouvoir rendre compte avec certitude des phénomènes observés.

Une autre explication est suggérée par les très fortes valeurs de la susceptibilité magnétique à basse température, permettant d'attribuer une certaine "tendance" au ferromagnétisme dans les borures presque-antiferromagnétiques ; le renforcement du coefficient γ de la chaleur spécifique serait alors dû à des fluctuations de spin ferromagnétiques (fluctuations autour d'un vecteur d'onde $q = 0$).

Il est difficile de fournir une conclusion sûre en l'absence de calcul de bande détaillé, et de mesures complémentaires permettant de mieux connaître les propriétés magnétiques du diborure de chrome et de ses alliages ; en particulier la possibilité de fabriquer des échantillons très purs et monocristallins ouvrirait de fructueux domaines d'investigation (susceptibilité magnétique, résistivité électrique, diffraction de neutrons...).



ANNEXE A

PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

I — PREPARATION DES ECHANTILLONS

La fabrication des diborures peut se faire en utilisant des réactions chimiques plus ou moins complexes [5] [103] [104]. Nous avons utilisé trois techniques, toutes basées sur le mélange de métaux et de bore :

a) la méthode de base est le frittage d'un mélange de poudres de bore et d'hydruure métallique (Sc, Ti, V) ou de métal. Plusieurs traitements, séparés par des broyages, durant quelques heures entre 1 400 °C et 1 700 °C, sous très bon vide (10^{-6} mm de Hg), sont nécessaires pour obtenir une bonne homogénéisation en bore.

Une première série de borures mixtes (VCr) B_2 a été faite suivant cette méthode [105] ; dans ce cas, la diffusion des métaux s'est révélée insuffisante.

b) en vue d'obtenir des alliages homogènes, nous avons alors fondu à l'arc, sous atmosphère d'argon, des mélanges de métaux et de bore. Même dans ce cas, les inhomogénéités métalliques, dues à la basse température de fusion du chrome, sont suffisantes pour être observées à la micro-sonde.

c) nous avons alors utilisé la méthode a) avec un mélange de bore et d'alliage métallique obtenu par fusion à l'arc, puis mis en poudre ; les inhomogénéités métalliques n'ont plus alors été détectables. C'est la méthode que nous avons utilisée pour fabriquer la plupart des échantillons (VCr) B_2 .

Dans tous les cas, nous avons mis un léger excès de bore ($\sim 5\%$ de la quantité nécessaire) pour éviter la formation de sous-borure à la suite de la réduction des oxydes métalliques par le bore.

Les renseignements concernant les échantillons sont rassemblés dans les tableaux A-1 et A-2.

II — ANALYSE DES ECHANTILLONS

a) Diffraction des rayons X

Un diagramme de rayons X (Debye-Scherrer) a été fait systématiquement sur de la poudre prélevée sur les échantillons. Outre la mesure des paramètres cristallins (tableau A-3) nous avons pu nous assurer ainsi de l'absence de phase parasite, et de l'homogénéité de la phase hexagonale MB $_2$, la largeur des raies en retour dépendant de la bonne diffusion du bore.

Nous avons également mesuré à l'aide d'un goniomètre de précision, l'angle $\Delta\theta$ entre les raies 013 et 121 du diagramme ; celui-ci est relié au c/a du réseau lorsqu'il est peu différent de 1 :

$$\Delta\theta \cos \theta \simeq \frac{\lambda}{2} \frac{8}{c} \sqrt{\frac{3}{31}} \left(\frac{c}{a} - 1 \right)$$

λ = longueur d'onde des rayons X (Cu $K\alpha_1$).

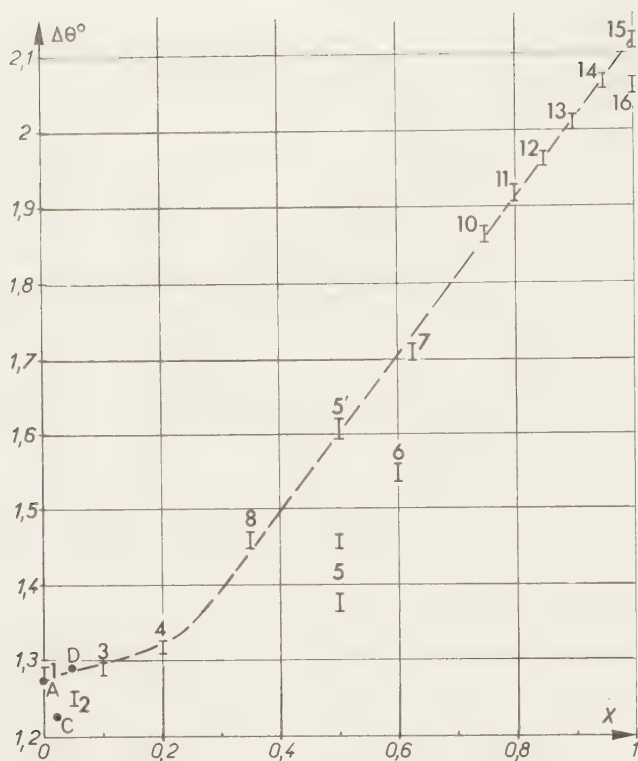


Fig. A-1. — Variation avec la concentration x de la distance $\Delta\theta$ entre les raies 013 et 121 du diagramme de poudre de $V_{1-x}Cr_xB_2$.

Cette mesure a été faite sur les composés mixtes $V_{1-x}Cr_xB_2$; les résultats de $\Delta\theta$ en fonction de x sont portés sur la figure A-1 ; ils montrent que les paramètres cristallins sont sensibles au traitement thermique en relation avec le comportement du bore dans le réseau (variation du domaine de phase avec la température). Cet effet, visible sur CrB_2 (échantillon n° 15 et 16), est également visible sur l'échantillon n° 5 (vitesse de refroidissement $400^\circ C/mn$) où $\Delta\theta$ augmente d'environ $0,1^\circ$ après un recuit vers $1400^\circ C$. Toutefois la diffraction de rayons X reste insuffisante pour révéler les inhomogénéités métalliques dans les borures mixtes.

b) Analyse microscopique

Les borures fondus présentent l'éclat métallique, contrairement aux frittés qui sont gris terne. Au microscope après polissage, les deux types d'échantillon présentent le même aspect avec quelques taches noires dues à des trous ou à des précipités de bore.

Il existe cependant, même dans les frittés, des plages homogènes suffisamment grandes pour pouvoir faire une analyse avec une microsonde électronique en vue de vérifier la bonne répartition spatiale des constituants des alliages ; cette étude nous a conduit à adopter la méthode c) pour préparer les échantillons. En outre, nous avons vérifié que les concentrations métalliques ne s'étaient pas trop éloignées des valeurs nominales (tableau A-2).

c) Analyse chimique

L'analyse chimique est la plus adaptée pour déterminer les concentrations métalliques des échantillons. Les diborures sont solubles dans la plupart des acides [5] [103] [106]. Nous n'avons pu éviter, toutefois, l'apparition de précipités jaunes paille lors de la dissolution de composés faits avec du bore Borax Français 99,8 %. Une analyse par rayons X a révélé qu'il s'agissait d'oxyde de tungstène WO_3 , le métal venant de l'utilisation d'un broyeur en carbure de tungstène pour mettre le bore en poudre ; la quantité dans les échantillons ne devrait jamais avoir dépassé 3 000 ppm atomiques. La formation de ce précipité s'est révélée très gênante pour l'analyse des impuretés métalliques faite par absorption atomique par F. Malamand à l'ONERA. Nous avons filtré les solutions et lavé les filtres soigneusement sans pour autant avoir la certitude qu'ils ne retenaient pas une fraction notable des impuretés. La cohérence des résultats a montré que l'on ne commettait pas d'erreur importante.

Tableau A-1. — Caractéristiques des échantillons.

Technique de préparation : a), b), c) voir texte.

Mesures faites : γ = chaleur spécifique, χ = susceptibilité magnétique, $\Delta\theta$ = distance entre raies 013 et 121 du diagramme de rayons X, ρ = résistivité.

Origine des matériaux :

- | | |
|--|--|
| 1) V Koch Light (Fe 200 ppM, Mn Ni < 50 ppM) | 10) B ¹¹ Union Carbide (B ¹¹ 99,55 %, B ¹⁰ 1,45 %). |
| 2) V (Fe < 40 ppM, Mn < 10 ppM) | 11) Sc Reseach chemical 99,9 %. |
| 3) V JM 579 (Fe 80 ppM, Mn 2 ppM) | 12) Ti JM 430 (Fe = 40 ppM, Cu = 20 ppM). |
| 4) Cr (Fe 135 ppM, Ni 60 ppM, Co 50 ppM) | 13) Mn Péchiney (Fe = 28 ppM) |
| 5) Cr (Fe < 20 ppM, Mn Ni et Co < 10 ppM) | 14) Zr Ugine Kuhlmann (Fe = 180, Hf = 61, Cu = 300 ppM). |
| 6) Cr JM 703 (Fe = 3 ppM) | 15) Nb JM 601 (Fe = 200 ppM, Ta = 200 ppM). |
| 7) Cr (Fe 5 000 ppM) | 16) Mo JM 726. |
| 8) B Borax Français 99,8 % (Fe 500 ppM). | |
| 9) B Koch Light 99,99 % (Fe 20 ppM, Mn 7 ppM). | |

Tous les taux d'impuretés sont en ppM pondérales.

	Technique de préparation	Origine des matériaux	Mesures faites	Observations
ScB ₂	a	11 - 8	γ	8,50 % d'oxygène
TiB ₂	a	12 - 8	$\gamma - \chi$	
MnB ₂	a	13 - 8	γ	Sous-borure visible aux rayons X
(VMn)B ₂	a	3 - 13 - 8	$\gamma - \chi$	Recuit 600 heures à 1 550 °C
(CrMn)B ₂	c	5 - 13 - 8	$\gamma - \chi$	Alliage métallique obtenu par diffusion
ZrB ₂	a	14 - 8	χ	
NbB ₂	a	15 - 8	$\gamma - \chi$	
MoB ₂	a	16 - 8	χ	
(MoCr)B ₂	c*	16 - 8	$\gamma - \chi$	Mo _{0,7} Cr _{0,3} B ₂ préparé par la méthode b)

* La fusion des alliages Mo-Cr ne se fait pas aussi bien que celle des alliages V-Cr. L'examen à la microsonde a révélé quelques inhomogénéités.

Tableau A-2. – Caractéristiques des échantillons $V_{1-x}Cr_xB_2$: mêmes symboles que dans le tableau A-1

n° échantillon	x (composition nominale)	x (analyse chimique)	x (analyse microsonde)	Δx (fluctuation de concentration)	Origine des matériaux	techn. préparat.	mesures faites	analyse des impuretés.
A	0				3-9	a	γ -X- $\Delta\theta$	Fe : 320 – Ni : 100 – Co : 80 – Cr : 600 L.B.
C	0,025				3-6-9	c	X- γ - $\Delta\theta$	Fe : 495 – Ni : 12 900 – Co : 60
C'	0,025				3-5-9	c	X- γ	Fe : 450 – Ni : 985 – Co : 44
D	0,05	0,06			3-6-9	c	γ -X- $\Delta\theta$	Fe : 190 – Ni : 720 – Co : 80
1	0				1-8	a	γ -X- $\Delta\theta$	Fe ~ 1 500 ppM – Ni ~ 120 ppM – Co ~ 500 ppM
1'	0				3-8	a	X	Fe ~ 520 ppM – Ni ~ 86 ppM – Co ~ 600 ppM
2	0,05		0,05	0,01	2-4-9	b	X- $\Delta\theta$	L.B.
3	0,1	0,1		0,04	3-4-8	b	γ - $\Delta\theta$	L.B.
4	0,2	0,19		0,06	3-4-8	b	γ - $\Delta\theta$	L.B.
5	0,5		0,46	0,02	3-5-8	c	γ -X- $\Delta\theta$	* Fe ~ 1 500 ppM – Co ~ 2 000 ppM
5'	0,5					c	γ -X- $\Delta\theta$	Fe ~ 9 000 ppM – Co ~ 1 900 ppM
6	0,6	0,58			3-5-8	b	γ - $\Delta\theta$	L.B. ** N ~ 18 ppM – O ~ 500 ppM
7	0,625				3-5-8	c	X- $\Delta\theta$	
8	0,35				3-5-8	c	γ -X- $\Delta\theta$	Fe : 630 – Co : 400
8'	0,35				3-5-9	c	γ -X	Fe : 300 – Co : 66
9	0,7			0,08	3-5-8	b	γ	
10	0,75				3-5-8	c	X- $\Delta\theta$	
11	0,8				3-5-8	c	γ -X- $\Delta\theta$	
12	0,85		0,845	0,009	3-5-8	c	γ -X- $\Delta\theta$	
13	0,9				3-5-8	c	X- $\Delta\theta$	
14	0,95		0,949	0,009	3-5-8	c	γ -X- $\Delta\theta$	
15	1				4-8	a	γ -X- $\Delta\theta$	
16	1				4-8	b	γ -X- $\Delta\theta$ - ρ	
17	1				6-9	a	X	Fe ~ 140 ppM – Ni ~ 30 ppM
18	1				7-8	a	X	Fe ~ 6 850 ppM – Co ~ 1 200 ppM
19	1				4-10	a	neutron	
20	1					a	X	Fe ~ 1 575 ppM – Ni ~ 130 ppM
21	1					a	X	Fe ~ 1 700 ppM – Ni ~ 165 ppM

L.B. = trace de sous-borure.

* Refroidi au four HF à 400 °C/mn, recuit avant une deuxième mesure de $\Delta\theta$.

**Recuit avant une deuxième mesure de chaleur spécifique (γ).

Tableau A-3. — Paramètres cristallins des diborures de transition (en Å); d est la distance bore-bore (pour la liaison covalente $d = 1,75$ Å [44]).

	ScB ₂	TiB ₂	VB ₂	CrB ₂	MnB ₂
a	3,145	3,030	2,998	2,972	3,01 [21]
c	3,514	3,231	3,059	3,070	3,04
c/a	1,112	1,066	1,02	1,032	1,01
d	1,815	1,75	1,731	1,716	1,73
	YB ₂	ZrB ₂	NbB ₂	MoB ₂	
a	3,290 [9]	3,165	3,116	3,025	
c	3,835	3,524	3,274	3,051	
c/a	1,165	1,114	1,052	1,009	
d	1,90	1,83	1,8	1,75	
		HfB ₂	TaB ₂		
a		3,143 [10]	3,08 [1]		
c		3,478	3,27		
c/a		1,106	1,06		
d		1,815	1,78		



ANNEXE B

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

L'appareillage que nous avons réalisé est d'un type très classique ; nous en avons donné une description détaillée ailleurs [107]. Il est constitué par :

- un spectromètre de type oscillateur marginal (boîte de Pound)
- un électro-aimant Varian-9 pouces, stabilisé en champ par une sonde à effet Hall et permettant de travailler jusqu'à 11 000 œersteds.
- un cryostat à Hélium 4 en verre et un montage à température variable permettant de travailler entre 1,3 °K et la température ambiante.
- un gaussmètre basé sur la résonance du proton dans l'huile de vaseline.

La mesure du déplacement de Knight (K.S.) du vanadium a été systématiquement faite par rapport à la raie du cuivre 63 de la bobine (K.S. = 0,232 %). L'erreur sur les mesures est inférieure à $\pm 0,01$ %.



ANNEXE C

MESURE DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été faites par la méthode de Curie-Faraday en utilisant un appareillage mis au point par F. Ducastelle [108] ; celui-ci comprend :

- une balance électronique Sartorius permettant de mesurer sous vide des variations de force de $1 \mu\text{g}$.
- un électroaimant Varian-2 pouces muni de pièces polaires taillées de façon à avoir la quantité $H \frac{dH}{dz}$ constante.
- un cryostat à Hélium 4 en acier inoxydable et un montage permettant de travailler à des températures variables entre 2°K et 300°K .

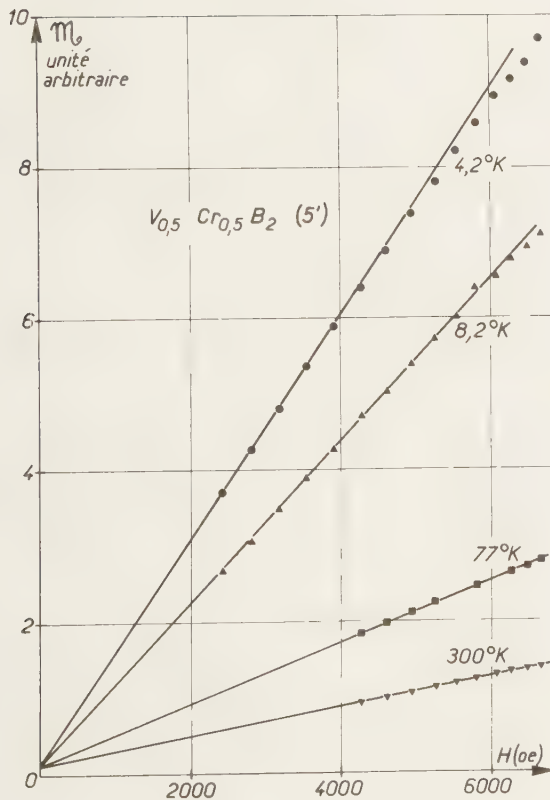


Fig. C-1. — Moment magnétique en fonction du champ appliqué à différentes températures. Les droites ne passent pas par l'origine à cause de petits précipités ferromagnétiques (correction Honda-Owen).

La précision absolue est de $\pm 1\%$ sur la force et de $\pm 1^\circ\text{K}$ sur la température en dehors des points fixes (hélium liquide, azote liquide, température ambiante). La précision relative des mesures de forces quand on varie continuellement la température, est bien meilleure ; elle est de l'ordre de quelques 10^{-4} [109].

Nous avons d'autre part effectué systématiquement des mesures en fonction du champ magnétique appliqué. Celles-ci permettent, en effet, d'éliminer la contribution issue de petits précipités ferromagnétiques ($\sim 5 \text{ ppm}$ de fer) par extrapolation des valeurs de susceptibilité à champ infini (correction Honda-Owen).

Elles montrent, d'autre part, une légère saturation du moment magnétique (fig. C-1) surtout sensible à très basse température dans des échantillons ayant de très fortes susceptibilités.

ANNEXE D

MESURE DE CHALEUR SPECIFIQUE

Les mesures de chaleur spécifique à basse température ($1,2^{\circ}\text{K}$ à 20°K) ont été faites à l'aide d'un calorimètre adiabatique dérivé de celui décrit ailleurs [110]. Les différences ont porté sur le remplacement du porte échantillon en cuivre par un autre en beryllium (γ du même ordre de grandeur, température de Debye beaucoup plus forte) et par l'installation d'une sonde thermométrique Cryocal en germanium étalonnée entre $1,5^{\circ}\text{K}$ et 20°K .

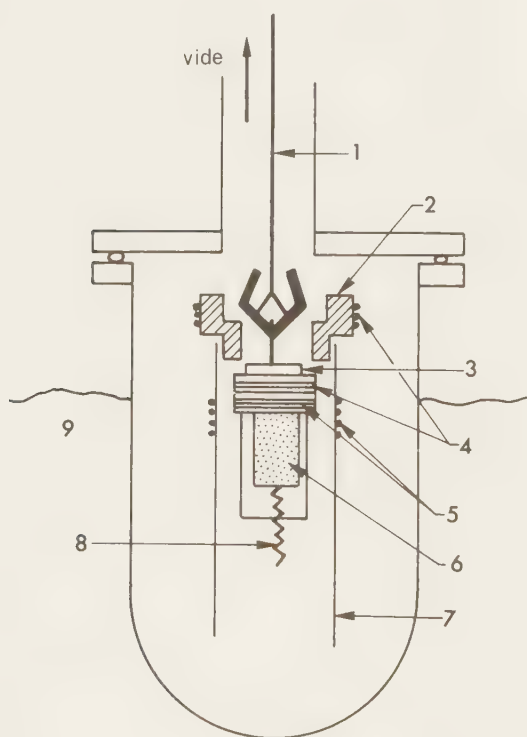
La détermination de la chaleur spécifique se fait par points : on chauffe pendant une durée de 30 s provoquant ainsi un accroissement de température de $0,1$ à $0,2^{\circ}\text{K}$. Connaissant la puissance de chauffe, on obtient facilement la chaleur spécifique.

Les échanges de chaleur avec l'extérieur sont aussi faibles que possible grâce au très bon vide dans lequel est placé l'échantillon ($\sim 10^{-8}$ mm de Hg). D'autre part les fils sont bobinés sur le support d'écran (fig. D-1) avant d'aboutir au porte échantillon. Ceci permet de lui imposer la dérive en température grâce à un asservissement commandé par un thermocouple Au-Fe.

La température de l'échantillon est repérée par la résistance d'une sonde en germanium ; la précision est de l'ordre du millidégré.

Au total, l'incertitude sur les points de chaleur spécifique est inférieure à $\pm 1\%$ ce qui donne une erreur de $\pm 0,5\%$ sur le coefficient γ de la chaleur spécifique électronique lorsque ce terme est prédominant. L'incertitude sur le coefficient α de la contribution de phonon est assez grande à cause des fortes températures de Debye ($\alpha = 1\,945 \cdot \theta_D^{-3}$) ; elle est de l'ordre de $\pm 5\%$.

Rappelons que la répétition de certaines mesures a montré que la principale cause d'incertitude est la dispersion de fabrication des échantillons (impuretés, taux de bore...).



- 1 — Contact mécanique.
- 2 — Support d'écran.
- 3 — Sonde Ge.

- 4 — Thermocouple.
- 5 — Résistances de chauffage.
- 6 — Echantillon.

- 7 — Ecran.
- 8 — Vis.
- 9 — Hélium liquide.

Fig. D-1. — Schéma de principe du calorimètre.

ANNEXE E

DIFFRACTION DE NEUTRONS

Une étude du diborure de chrome par diffraction de neutrons a été faite par P. Meriel [52] sur un échantillon fait avec du bore 11. Elle devait permettre de mesurer la longueur de diffusion de B^{11} et de déterminer la structure de la phase antiferromagnétique.

Longueur de diffusion du bore 11

La longueur de diffusion du bore 11 a été mesurée dans l'acide orthoborique D_3BO_3 par Craven et Sabine [111] qui ont trouvé une valeur comprise entre 0,60 et $0,64 \cdot 10^{-12}$ cm.

Les mesures ont été refaites dans CrB_2 qui présente une structure cristalline plus simple :

groupe D_{6h}^1 (P6/mmm)
Cr occupant le site (0,0,0)
B occupant les sites (2/3, 1/3, 1/2) et (1/3, 2/3, 1/2)

En utilisant la longueur de diffusion du B^{11} comme paramètre (longueur de diffusion du chrome : $0,352 \cdot 10^{-12}$ cm), on ajuste le facteur de diffusion avec les intensités observées pour les raies 001, 100, 101 et 002. Un affinement par moindres carrés conduit rapidement à la valeur $0,635 \pm 0,01 \cdot 10^{-12}$ cm pour la longueur de diffusion de B^{11} avec un facteur de température global $2B$ de l'ordre de 0,55 Å. Le facteur résiduel

$$R = \frac{\sum |I_{\text{calculé}} - I_{\text{mesuré}}|}{\sum I}$$

vaut 1,97 %.

Le résultat est en bon accord avec celui de Craven et Sabine, et il ne semble pas confirmer la possibilité d'écarts de la position des atomes de bore par rapport à une configuration plane (voir paragraphe IV, chapitre I).

Recherche de la structure magnétique

Les spectres à la température ambiante et à celle de l'hélium liquide sont assez peu différents.

Les paramètres "a" et "c" ne semblent pas avoir varié sensiblement comme l'indique la comparaison des positions et largeurs des raies :

	Hélium		Ambiante	
	2θ	$L\ 1/2$	2θ	$L\ 1/2$
001	$21^{\circ}22'$	$25'$	$21^{\circ}24'$	$24'$
100	$25^{\circ}39'$	$23,5'$	$25^{\circ}39'$	$24'$
101	$33^{\circ}40'$	$27'$	$33^{\circ}39'$	$25,5'$

$L\ 1/2$ = largeur à mi-hauteur

Seule une expérience de rayons X à basse température permettrait de préciser si les variations observées sont significatives.

La figure E-1 montre les spectres entre 2° et 25° où trois “raies magnétiques” apparaissent faiblement aux angles :

$$\begin{array}{ll}
 2\ \theta = 12^{\circ}20' & d_1 = 5,306\ \text{\AA} \\
 2\ \theta = 15^{\circ}58' & d_2 = 4,104\ \text{\AA} \\
 2\ \theta = 24^{\circ}46' & d_3 = 2,657\ \text{\AA} \simeq 1/2\ d_1
 \end{array}$$

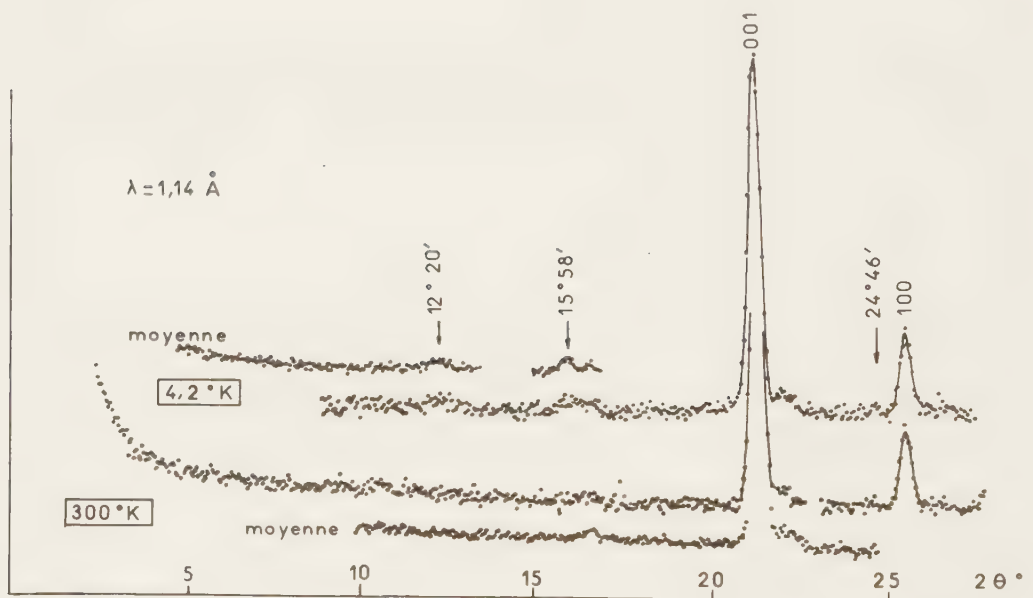


Fig. E-1. — Spectres de diffraction de neutrons de CrB_2 aux petits angles, à $4,2\text{ °K}$ et 300 °K . Les moyennes ont été faites sur deux passages.

Il n'a pas été possible de les indiquer ni en supposant la maille magnétique multiple $\vec{p}\vec{a}, \vec{q}\vec{b}, \vec{r}\vec{c}$ avec $p, q, r \leq 3$, ni en supposant les moments répartis sur une hélice perpendiculaire au plan hexagonal ou sur deux hélices décalées de $\vec{c}$ avec des moments opposés.

Toutefois dans une maille telle que $p = q = r = 4$, les raies 102, 003 et 204 apparaissent à des angles proches de ceux des “raies magnétiques”. Un tel résultat n'est pas très convaincant et peut être la conséquence d'un hasard vu le grand nombre de raies existant dans une structure quadruple qui, en outre, sont invisibles.

Enfin, remarquons que :

$$\sqrt{3} d_1 \simeq \sqrt{5} d_2 \simeq 2\sqrt{3} d_3 \simeq 3c \simeq 9,2 \text{ \AA}$$

ceci suggère une maille cubique de paramètre $3c$ dans laquelle ne se manifesteraient que les raies 111, 210 et 222. Cette situation paraît tout à fait improbable.

Pour expliquer l'apparition des "raies magnétiques", une dernière possibilité, qui semble pouvoir être écartée, est la présence d'une phase étrangère s'ordonnant à basse température. Vu les conditions de fabrication de l'échantillon, il ne pourrait s'agir que de Cr_3B_4 qui n'est pas magnétique jusqu'à 4°K [112].

La présence de Cr_3B_4 qui n'a pas été révélée par les rayons X, est peut être responsable de la petite bosse observée à toute température à la base de la raie 001 de CrB_2 (fig. E-1).

D'autres phases liées aux impuretés sont, probablement, présentes dans l'échantillon, mais il serait très étonnant que des phases aussi peu abondantes se manifestent de manière aussi intense.

La diffraction de neutrons n'a pas permis de déterminer la structure magnétique du diborure à cause soit de sa trop grande complexité, soit de la faible valeur du moment, soit de ces deux conditions réunies.

Manuscrit remis le 26 septembre 1971.



REFERENCES

- [1] POST B. et al. — *Acta Metall.*, **2**, (1954), p. 20.
- [2] JURETSCHKE H.J. et al. — *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, (1958), p. 118.
- [3] KASAYA M. et al. — *J. Phys. Soc. Japan*, **29**, (1970), p. 336.
- [4] L'VOV S.N. et al. — *Porovshkaia Metallurgiya*, **4 (10)**, (1962), p. 3.
- [5] MEYER R. et PASTOR H. — *Bull. Soc. Fran. Ceram.*, **66**, (1965), p. 60.
- [6] MARKOVSKII Ya. and BEZRUK E.T. — *Inorg. Materials*, **3 (12)**, (1967), p. 1890.
- [7] KUENTZLER R. — *C.R. Acad. Sc.*, **270**, (1970), B 197.
- [8] JOHNSON R.W. and DAANE A.H. — *J. Chem. Phys.*, **38**, (1963), p. 425.
- [9] ELLIOT R.P. — *Constitution of Binary Alloys*, first supplement, Mac Graw-Hill, (1965).
- [10] TYAN Y.S. et al. — *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, (1969), p. 785.
- [11] HANSON B.D. et al. — *Zeitsch. für Naturforsch.*, **26a (4)**, (1971), p. 739.
- [12] FRIEDEL J. — *The Physics of Metals*, **1**, Electrons, chapter 8 — Edited by J.M. ZIMAN, Cambridge University Press, (1969).
- [13] VAHLDIRK F.W. — *J. Less-Common Metals*, **12**, (1967), p. 202.
- [14] PIPER J. — *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, (1966), p. 1907.
- [15] KEIHN F.G. and KEPLIN E.J. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**, (1967), p. 81.
- [16] GILLIES D.C. and LEWIS D. — *J. Less-Common Metals*, **16**, (1968), p. 162.
- [17] voir par exemple : DEMPSEY E. — *Phil. Mag.*, **8**, (1963), p. 285.
- [18] COSTA P. — *Thèse Orsay*, (1968).
- [19] CASTAING J. et al. — *Solid State Comm.*, **7**, (1969), p. 1453.
- [20] PESHEV P., ETOURNEAU J. et NASLAIN R. — *Mat. Res. Bull.*, **5**, (1970), p. 319.
- [21] CADEVILLE M.C. — *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, (1966), p. 667.
- [22] VAN VLECK J.H. — *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, (1932), p. 225.
- [23] COLLINGS E.W. et HO J.C. — *Phys. Rev.*, **4**, (1971), p. 349.
- [24] CAUDRON R., CASTAING J. et COSTA P. — *Solid State Comm.*, **8**, (1970), p. 621.
- [25] SELWOOD P.W. — *Magnetochemistry*, Interscience Publ., New-York, (1943).
- [26] SILVER A.H. et KUSHIDA T. — *J. Chem. Phys.*, **38**, (1963), p. 865.
- [27] MALYUCHKOV O.T. et POVITSKY V.A. — *Porovshkaia Metallurgiya*, **4 (10)**, (1962), p. 26.
- [28] BARNES R.G. — *Compounds of interest in nuclear reactor technology*, edited by WABER J.T. and CHIOTTI P. *IMD Special report N° 13*, (1964), p. 581.
- [29] CARTER G.C. et SWARTZ J.C. — *J. Phys. Chem. Solids* **32**, (1971), p. 2415.
- [30] BARNES R.G., CREEL R.B. et TORGESON D.R. — *Solid State Comm.*, **8**, (1970), p. 1411.
- [31] BARNES R.G., CREEL R.B. et TORGESON D.R. — *J. Chem. Phys.*, **53**, (1970), p. 3762.
- [32] CREEL R.B. et BARNES R.G. — *Phys. Stat. Sol.*, **41 (1)**, (1970), K27.

- [33] BARNES R.G. et CREEL R.B. — Phys. Lett., **29A**, (1969), p. 203.
- [34] WATSON R.E. et al. — Phys. Rev. B, **3**, (1971), p. 222.
- [35] Von MEERWALL E. et SCHREIBER D.S. — Phys. Rev. B, **3**, (1971), p. 1.
- [36] une revue de tous ces effets figure dans : DRAIN L.E. — Metallurgical Reviews (Suppl. à Metals and Materials), n° **119**, (1967), p. 195.
- [37] CLOGSTON A.M., JACCARINO V et YAFET Y. — Phys. Rev., **134**, (1964), A 650.
- [38] DRAIN L.E. — Proc. Phys. Soc., **83**, (1964), p. 755.
- [39] JONES W.H., GRAHAM T.P. et BARNES R.G. — Phys. Rev., **132**, (1963), p. 1898.
- [40] BARNES R.G., BORSA F., SEGEL S.L. et TORGESON D.R. — Phys. Rev., **137**, (1965), A 1828.
- [41] GARDNER W.E. et PENFOLD J. — Phil. Mag., **11**, (1965), p. 549.
- [42] ROSS J.W., FRADIN F.Y., ISAACS L.L. et LAM D.J. — Phys. Rev., **183**, (1969), p. 645.
- [43] SILVER A.H. et P.J. BRAY. — J. Chem. Phys., **32**, (1960), p. 288.
- [44] PAULING L. — The Nature of the chemical Bond., Cornell Univ. Press, (1948), p. 164.
- [45] SLATER J.C. — Phys. Rev., **36**, (1930), p. 57.
- [46] HERMAN F. et SKILLMAN S. — Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall Inc., Englewood cliffs, New Jersey, (1963).
- [47] UKEI K. et KANDA E. — Sci Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A., vol. **18**, Suppl., (1966), p. 413.
- [48] HEINIGER F., BUCHER E. et MULLER J. — Phys. Kondens. Materie, **5**, (1966), p. 243.
- [49] DUCASTELLE F. et CYROT-LACKMANN F. — J. Phys. Chem. Solids, **32**, (1971), p. 285.
- [50] FISCHER D.W. — J. Appl. Phys., **41**, (1970), p. 3561.
- [51] JOURAKOVSKI E.A. et al. — Ukrainski Physicheski Zhurnal, **15** (9), (1970), p. 1477.
- [52] MERIEL P. — Communication personnelle.
- [53] de NOVION C.H. — Communication personnelle.
- [54] CASTAING J., DANAN J. et MASRI A. — à paraître.
- [55] BARNES R.G. et GRAHAM T.P. — J. Appl. Phys., **36**, (1965), p. 938.
- [56] SZE N.H. et MEADEN G.T. — Phys. Lett., **35A**, (1971), p. 329.
- [57] MOTT N.F. — Adv. Phys., **13**, (1964), p. 325.
- [58] LEDERER P. et D.L. MILLS — Phys. Rev., **165**, (1968), p. 837.
- [59] BACH P. — Communication personnelle.
- [60] KUZMA Yu.B. et al. — Porovshkaya Metallurgiya, **5** (77), (1969), p. 79.
- [61] TREGO A.L. et MACKINTOSH A.R. — Phys. Rev., **166**, (1968), p. 495.
- [62] LINDEMANN F.A. — Phys. Z., **11**, (1910), p. 609.
- [63] KITTEL C. — Quantum Theory of Solids, John Wiley, New-York, (1963), p. 63.
- [64] CHENG C.H., WEI C.T. et BECK P.A. — Phys. Rev., **120**, (1960), p. 426.
- [65] HAHN A. et WOHLFARTH E.P. — Helvetica Physica Acta, **41**, (1968), p. 857.
- [66] SCHRÖDER K. — J. Appl. Phys., **32**, (1961), p. 880.
- [67] BUCHER E., BRINKMAN W.F., MAITA J.P. et COOPER A.S. — Phys. Rev. B, **1**, (1970), p. 274.
- [68] MACKLIET C.A., SCHINDLER A.I. et GILLESPIE D.J. — Phys. Rev. B, **1**, (1970), p. 3283.
- [69] CASTAING J et al. — Solid State Comm., **9**, (1971), p. 297.
- [70] RICE T.M. — Phys. Rev. B, **2**, (1970), p. 3619.
- [71] SCHRIEFFER J.R. — J. Appl. Phys., **39**, (1968), p. 642.
- [72] VOGT E. — Z. Angew. Physik., **30**, (1970), p. 18.

- [73] ALLOUL H. — Communication personnelle.
- [74] SCHOENBERGER R.J. et BARNES R.G. — Solid State Meeting of the American Physical Society, March 29, April 1, (1971), CLEVELAND.
SCHOENBERGER R.J. — Thèse, (1971), Iowa State University, Ames, USA.
- [75] SMITH T.F., GARDNER W.E. et MONTGOMERY H. — J. Phys. C : Metal Phys. Suppl. N° 3, (1970), p. S370.
- [76] von MEERWALL E. et ROWLAND T.J. — Solid State Comm., **9**, (1971), p. 305.
- [77] WALKER C.T. et POHL R.O. — Phys. Rev., **131**, (1963), p. 1433.
- [78] LAUNOIS H. — Thèse, (1969), Orsay.
- [79] GENNES P.G. de et al. — J. Phys. Chem. Solids, **11**, (1959), p. 105.
- [80] MORI N. et MITSUI T. — J. Phys. Soc. Japan, **26**, (1969), p. 1087.
- [81] ROBBINS C.G., CLAUS H. et BECK P.A. — J. Appl. Phys., **40**, (1969), p. 2269, Phys. Rev. Lett., **22**, (1969), p. 1307.
- [82] PERRIER J.P. et al. — Phys. Rev. Lett, **24**, (1970), p. 313.
KIDRON A. et HERMON E. — Phys. Lett., **31A**, (1970), p. 186.
SEIB D.H. et SPICER W.E. — Phys. Rev., **1**, (1970), p. 937, **2**, (1970), p. 1676.
WINDOW B. et al. — J. Phys. C : Metal Phys. Suppl., **2**, (1970), p. S218.
FRADIN F.Y. et ROWLAND T.J. — Solid State Comm., **8**, (1970), p. 1047.
- [83] KIM D.J. — Phys. Rev. B, **1**, (1970), 3725.
- [84] BAUM N.P. et SCHRÖDER K. — Phys. Rev. B, **3**, (1971), p. 3847.
- [85] SCHINDLER A.I. et MACKLIET C.A. — Phys. Rev. Lett., **20**, (1968), p. 15.
- [86] CHOUTEAU G. et al. — Phys. Rev. Lett., **20**, (1968), p. 193.
- [87] COTTET H. et al. — Helv. Phys. Acta., **41**, (1968), p. 755.
- [88] BRINKMAN W.F. et al. — J. Appl. Phys., **39**, (1968), p. 547.
- [89] NARATH A. et WEAVER H.T. — Phys. Rev. B, **3**, (1971), p. 616.
- [90] WHEELER J.C.G. — J. Phys. C (Solid St. Phys.), **2**, (1969), p. 135.
- [91] DONIACH S. et ENGELSBERG S. — Phys. Rev. Lett., **17**, (1966), p. 750.
- [92] ENGELSBERG S. et al. — Phys. Rev. Lett., **20**, (1968), p. 1040.
- [93] LEDERER P. et MILLS D.L. — Phys. Rev. Lett., **20**, (1968), p. 1036.
- [94] FULDE P. et LUTHER A. — Phys. Rev., **170**, (1968), p. 570.
- [95] KAISER A.B. et DONIACH S. — Intern. J. Magnetism, **1**, (1970), p. 11.
- [96] HEINIGER F. — Phys. Kondens. Materie, **5**, (1966), p. 285.
- [97] MORIYA T. — Phys. Rev. Lett., **24**, (1970), p. 1433, **25**, (1970), p. 197.
- [98] ZUCKERMANN M.J. — Phys. Rev. B, **3**, (1971), p. 3914. Erratum à paraître.
- [99] CASTAING J., COSTA P., HERITIER M. et LEDERER P. — J. Phys. Chem. Solids (à paraître).
- [100] MORIYA T. et KATO T. — J. Phys. Soc. Jap., (à paraître).
- [101] LACOUR-GAYET P. — Communication personnelle.
- [102] WESTRUM E.F. et CLAY G.A. — J. Phys. Chem., **67**, (1963), p. 2385.
- [103] GREENWOOD N.N., PARISH R.V. et THORNTON P. — Quarterly Reviews, **20** (3), (1966), p. 441.
- [104] CUEILLERON J. et al. — J. Less Common Metals, **24**, (1971), p. 317.
- [105] CASTAING J. et al. — III^e conférence Internationale sur les composés Solides d'Éléments de transition. OSLO, 16-20 juin 1969.
- [106] KUGAI L.N. et al. — Porovsh. Met., **11** (3), (1971), p. 51.

- [107] CASTAING J. et COSTA P. — Note technique ONERA non publiée, (1969).
- [108] DUCASTELLE F. — Note technique ONERA non publiée, (1967).
- [109] DUCASTELLE F. et CASTAING J. — Note technique ONERA n° 3/1221MN. (1970).
- [110] CAUDRON R., DUCASTELLE F. et COSTA P. — J. Phys. Chem. Solids, **31**, (1970), p. 291.
- [111] CRAVEN B.M. et SABINE T.M. — Acta Cryst., **20**, (1966), p. 214.
- [112] BARNES R.G. — Communication personnelle.
- [113] DONIACH S. — J. Appl. Phys., **39**, (1968), p. 483.
- [114] BLANDIN A. — Thèse, Paris, (1961).
- [115] LIVINGSTON J.D. et BEAN C.P. — J. Appl. Phys., **32**, (1961), p. 1964.
- [116] AMAMOU A. et al. — J. Phys. Chem. Solids, (à paraître).



FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

PERMIS D'IMPRIMER

Doctorat d'ETAT

Thèse de SCIENCES PHYSIQUES

Nom CASTAING

Prénoms Jacques Henri

Date et lieu de naissance 28 Juin 1943 à CAUDERAN (Gironde)

SUJETS :

1^{re} Thèse : " Structure électronique et propriétés magnétiques des diborures des métaux de transition"

2^e Thèse : (Propositions données par la Faculté)

Vu et approuvé :

Orsay, le 5 Novembre 1971

~~Le Doyen de la Faculté des Sciences d'Orsay~~

LE VICE-PRESIDENT DU CENTRE D'ORSAY:



A handwritten signature in dark ink, appearing to be "J. Duboué", written over a horizontal line.

